

**Laserbasierte Herstellung transparenter Mikrokugeln
der ternären eutektischen Zusammensetzung
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AYZ) und deren Sinterverhalten**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Carina Oelgardt
aus Wolfenbüttel

genehmigt von der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

13. März 2012

Die Arbeit wurde durchgeführt am

**Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
der Technischen Universität Clausthal**

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. rer. nat. Albrecht Wolter

Hauptberichterstatte: Prof. Dr.-Ing. Jürgen G. Heinrich

Mitberichterstatte: Prof. Dr. rer. nat. Jens Günst

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Carina Oelgardt

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Professor Heinrich für die Betreuung meiner Arbeit und die zahlreichen Diskussionen bedanken. Zudem bedanke ich mich bei ihm für die vielen Gelegenheiten, an nationalen und internationalen Fachtagungen teilzunehmen und nicht zuletzt für die Möglichkeit, einen Teil dieser Arbeit an der Penn State University zu absolvieren.

Herrn Professor Günster danke ich für die Übernahme des Koreferats sowie die Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dr. Messing und seiner Arbeitsgruppe an der Penn State University danke ich für die Möglichkeit, viele Ergebnisse in ihrem Labor zu produzieren.

An dieser Stelle möchte ich auch allen Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe, meiner Adoptivgruppe und des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe meinen Dank für die Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre aussprechen.

Ich danke meinen Freunden, meiner Familie und meinen Eltern für das Verständnis und die aufmunternden Worte in den letzten Jahren.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	3
2	Einleitung	5
3	Stand der Technik	9
3.1	Theoretische Betrachtungen	10
3.1.1	Herstellung von Keramiken über den Sinterprozess	10
3.1.2	Herstellung von Gläsern und Glaskeramiken über den Schmelz- und Kristallisationsprozess	14
3.2	Herstellverfahren im ternären System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	19
3.2.1	Herstellung über Sintern	21
3.2.2	Amorphe Erstarrung und Kristallisation	25
3.2.3	Umschmelzen eutektischer Strukturen.....	29
4	Experimentelles	32
4.1	Charakterisierung und Aufbereitung der Ausgangspulver.....	32
4.1.1	Ausgangspulver für Pulvermischung 1	32
4.1.2	Ausgangspulver für Pulvermischung 2.....	34
4.1.3	Aufbereitung der Ausgangspulver	36
4.2	Thermische Prozesse.....	37
4.2.1	Herstellung der Mikrokugeln über den Laserprozess	37
4.2.2	Herstellung der Keramik über Sintern	39
4.2.3	Herstellung der Keramik über Heißpressen	40
4.2.4	Herstellen der Keramik über Spark Plasma Sintern (SPS).....	40
4.3	Analysemethoden	41

5	Ergebnisse und Diskussion.....	48
5.1	Herstellung und Charakterisierung der Mikrokugeln	48
5.1.1	Laserprozessentwicklung.....	48
5.1.2	Vorversuche mit dem Testmaterial SiO ₂	51
5.1.3	Anpassung des Laserprozesses auf das Material AYZ	54
5.1.4	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien für den Laserprozess	59
5.1.5	Charakterisierung der Mikrokugeln nach dem Laserprozess.....	61
5.1.6	Kristallisation der Mikrokugeln.....	77
5.2	Herstellung und Charakterisierung der keramischen Sinterkörper	92
5.2.1	Ausgangsmaterialien für die Herstellung der keramischen Sinterkörper. 92	
5.2.2	Phasenzusammensetzung der keramischen Sinterkörper.....	93
5.2.3	Untersuchung des Sinterverhaltens der Ausgangsmaterialien	96
5.2.4	Herstellung der keramischen Sinterkörper	98
5.2.5	Gefügeentwicklung und Korngröße der keramischen Sinterkörper.....	106
5.2.6	Härte und Risszähigkeit der keramischen Sinterkörper.....	116
5.3	Zusammenfassende Diskussion.....	135
6	Ausblick	141
7	Literatur.....	143

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung eines Laserprozesses zur Herstellung transparenter Mikrokugeln der ternären eutektischen Zusammensetzung 65 Al₂O₃ - 16 Y₂O₃ - 19 ZrO₂ (AYZ; in Mol. %) sowie deren Eigenschaften. Hinsichtlich des Einsatzes der Mikrokugeln als Ausgangsmaterial für die Herstellung von (Glas-)Keramiken wurde deren Verdichtungsverhalten untersucht und mit dem Sinterverhalten kommerziell erhältlicher kristalliner Pulver gleicher Zusammensetzung verglichen. Der Einfluss des Ausgangsmaterials auf die entstehenden Gefüge wurde diskutiert.

Die Herstellung der Mikrokugeln erfolgte aus kommerziell erhältlichen kristallinen Pulvern über einen Schmelz-Erstarrungs-Vorgang. Als Energiequelle wurde ein CO₂-Laser eingesetzt. Der Prozessbereich wurde durch ein Glasrohr definiert, welches Zuführungen für das Material besitzt. Über eine Vibrationsrinne erfolgte die Zugabe der Ausgangspulver in den Prozessbereich, in dem der Schmelzvorgang stattfand. Die in der Schmelzphase befindlichen Materialien formten sich zu Mikrokugeln. Mittels Luftdüsen wurden diese nach einer definierten Strecke aus dem Laserstrahl ausgetragen und in Sammelbehältern aufgefangen. Die erreichten Abkühlraten lagen zwischen 10³ und maximal 10⁵ K/s. Die Versuche haben gezeigt, dass die Herstellung amorpher Mikrokugeln über einen Laserprozesses prinzipiell möglich ist. Die erzeugten Abkühlraten waren ausreichend hoch um ein keramisches System ohne die Zugabe von Glasbildnern amorph erstarren zu lassen.

Nach dem Prozess liegen transparente und opake Mikrokugeln sowie gesinterte Partikel vor. Die transparenten Mikrokugeln mit einer mittleren Partikelgröße von 85 µm weisen ein amorphes Inneres und eine kristalline Randzone von ca. 2 µm auf, wogegen die opaken Mikrokugeln und die gesinterten Partikel vollständig kristallin sind. Der amorphe Anteil der Mikrokugeln wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) bestimmt und liegt bei ca. 85 %.

An den einzelnen transparenten Kugeln wurde das Kristallisationsverhalten untersucht.

Für die Analyse wurden die Methoden der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt. Die DSC-Untersuchungen zeigen zwei exotherme Peaks, den ersten bei einer Onset-Temperatur von 910 °C und den zweiten bei einer Onset-Temperatur von 1170 °C. Mittels TEM-Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass der exotherme Peak bei 910 °C durch die Kristallisation des amorphen Inneren verursacht wird. Bei der Kristallisation handelt es sich um eine Volumen kristallisation. Werden die Kugeln bis 1000 °C gegläht, so beträgt die Kristallitgröße ca 10 nm. Bei steigender Glähtemperatur bis 1300 °C erhöht sich die Kristallitgröße auf maximal 200 nm, wobei der transparente Charakter der Mikrokugeln erhalten bleibt.

Das Verdichtungsverhalten der Mikrokugeln im Vergleich zu kommerziell erhältlichen kristallinen Pulvern der gleichen ternären eutektischen Zusammensetzung zeigte, dass die Sinteraktivität der Mikrokugeln geringer als die der kommerziell erhältlichen Pulver ist. Dieses lässt sich auf die Größe der Mikrokugeln zurückführen, die mit ca. 100 µm um den Faktor 10^3 , bzw. 10^2 höher als die der kommerziellen kristallinen Pulver liegt. Für die Herstellung dichter Proben sind sowohl höhere Temperaturen als auch das Aufbringen eines äußeren Druckes mittels Heißpressens nötig. Während des Verdichtungsvorgangs erfolgte die Kristallisation der amorphen Mikrokugeln, sodass die Mikrostrukturen der keramischen Formkörper – unabhängig vom Ausgangsmaterial – aus Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) und Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 (YSZ) bestehen.

Die erzielten Härten liegen je nach eingesetztem Material zwischen 12 und 19 GPa und die Risszähigkeiten variieren zwischen 1,4 und $4,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Hinsichtlich der Härten zeigt sich kein signifikanter Einfluss des Ausgangsmaterials auf das Ergebnis. In Bezug auf die Risszähigkeiten jedoch wurden die höchsten Werte mit dem nanoskaligen kristallinen Pulver erzielt.

2 Einleitung

Technische Keramiken werden in Struktur- und Funktionskeramiken unterteilt. Als Strukturkeramiken gelten solche, die aufgrund hoher Härten, Festigkeiten und Risszähigkeiten in mechanisch belasteten Bereichen eingesetzt werden. Funktionskeramiken dagegen weisen Eigenschaften (wie zum Beispiel magnetische oder elektrische Leitfähigkeit) auf, die aktiv eingesetzt werden können. Ein Vertreter dieser Gruppe sind Piezokeramiken, bei denen durch das Aufbringen einer mechanischen Belastung elektrische Ladungen erzeugt, bzw. durch das Anlegen eines elektrischen Feldes Verformungen induziert werden können [1, 2]. Aufgrund des ständig wachsenden Marktes werden immer neue Anforderungen an die Werkstoffe und deren Herstellungstechnologien gestellt.

Innerhalb des ternären Systems Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 sind sowohl die einphasigen Komponenten Al_2O_3 , Y_2O_3 und ZrO_2 als auch Zusammensetzungen innerhalb dieses Systems von Interesse. Die einphasigen Komponenten werden neben Anwendungen, in denen gute mechanische und chemische Eigenschaften sowie hohe Temperaturbeständigkeiten gefordert sind, als transparente Keramiken eingesetzt. Durch Variation der Zusammensetzungen innerhalb des Systems kann gezielt eine Beeinflussung der Eigenschaften vorgenommen werden, wie zum Beispiel die Erhöhung der Risszähigkeit durch den Einsatz von ZrO_2 -verstärktem Al_2O_3 . Die als Yttrium-Aluminium-Granat (YAG) bezeichnete Phase mit der Zusammensetzung $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ist besonders für ihre hohe Kriechfestigkeit bekannt und wird zudem als Nd-dotierte transparente Keramik als aktives Lasermaterial eingesetzt. Spezielle Zusammensetzungen innerhalb des ternären Systems stellen die eutektischen Verbindungen dar, welche üblicherweise durch gerichtete Erstarrung oder Abschrecken aus der Schmelze hergestellt werden [3, 4]. Als Besonderheit bei dieser Art von Keramik ist die Mikrostruktur hervorzuheben. Es entstehen in Abhängigkeit von der Erstarrungsgeschwindigkeit eutektische Strukturen unterschiedlicher Größe, die sich durch hohe Festigkeiten bis hin zum Schmelzpunkt sowie gesteigerte Risszähigkeiten auszeichnen.

Des Weiteren können Pulver der eutektischen Zusammensetzung über einen Flamsprüh-Prozess zu amorphen Mikrokugeln umgeschmolzen, die als Precursor für transparente Keramiken eingesetzt werden sollen [5-8]. Transparente Keramiken werden üblicherweise über Sinterprozesse, wie zum Beispiel eine Kombination aus Sintern bis zur geschlossenen Porosität gefolgt von einer heißisostatischen Nachverdichtung [9-11], hergestellt. Die Sinterbedingungen stellen eine große Herausforderung dar, da Dichten von nahezu 100 % erreicht werden müssen, ohne dass dabei eine Kornvergrößerung auftritt. Für die Herstellung von transparentem Al_2O_3 werden Dichten höher 99,995 Vol. % und Korngrößen kleiner 250 nm gefordert [12]. In vielen Fällen werden daher Nanopulver eingesetzt [13, 14]. Da der Einsatz von Nanopulvern ein hoher Kostenfaktor ist, ist die Herstellung der Mikrokugeln und deren Weiterverarbeitung zu einer transparenten Keramik ein interessanter Ansatz.

Die vorliegende Arbeit unterteilt sich in zwei Schwerpunkte. Das erste Ziel ist die Entwicklung eines neuartigen Laserprozesses für die Produktion amorpher Mikrokugeln. Über den Laserprozess sollen Mikrokugeln der ternären eutektischen Zusammensetzung 65 Al_2O_3 - 16 Y_2O_3 - 19 ZrO_2 (AYZ; Mol. %) hergestellt und anschließend charakterisiert werden. Das zweite Ziel ist die Herstellung von Keramiken derselben Zusammensetzung über die konventionelle Sinterroute. Die Gliederung der Arbeit ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Zunächst wird die Entwicklung des Laserprozesses beschrieben. Durch diesen Prozess sollen aus kommerziell erhältlichen kristallinen Pulvern über einen Schmelz-Erstarrungs-Prozess amorphe Mikrokugeln hergestellt werden.

Als Mikrokugeln gelten im Allgemeinen sphärische Partikel, deren Größenbereich je nach Quelle von 1 μm bis 100 μm oder sogar 2000 μm reicht. Kugeln kleiner als 1 μm werden als Nanokugeln bezeichnet [15, 16]. Die Materialien, aus denen sie bestehen, reichen von Polymeren und Metallen über Gläser und Glaskeramiken bis hin zu Keramiken. Das Anwendungsfeld für Mikrokugeln ist vielfältig. Sie können unter anderem als Füllmaterialien und zur Gewichtsreduktion sowie als optische Komponenten eingesetzt werden, wie z. B. in reflektierenden Farben oder Beschichtungen. Funktionale Mikrokugeln können fluoreszierend sein sowie elektrische und magnetische Eigenschaften

aufweisen. Keramische Mikrokugeln werden aufgrund ihrer Härte üblicherweise als Mahlkugeln eingesetzt.

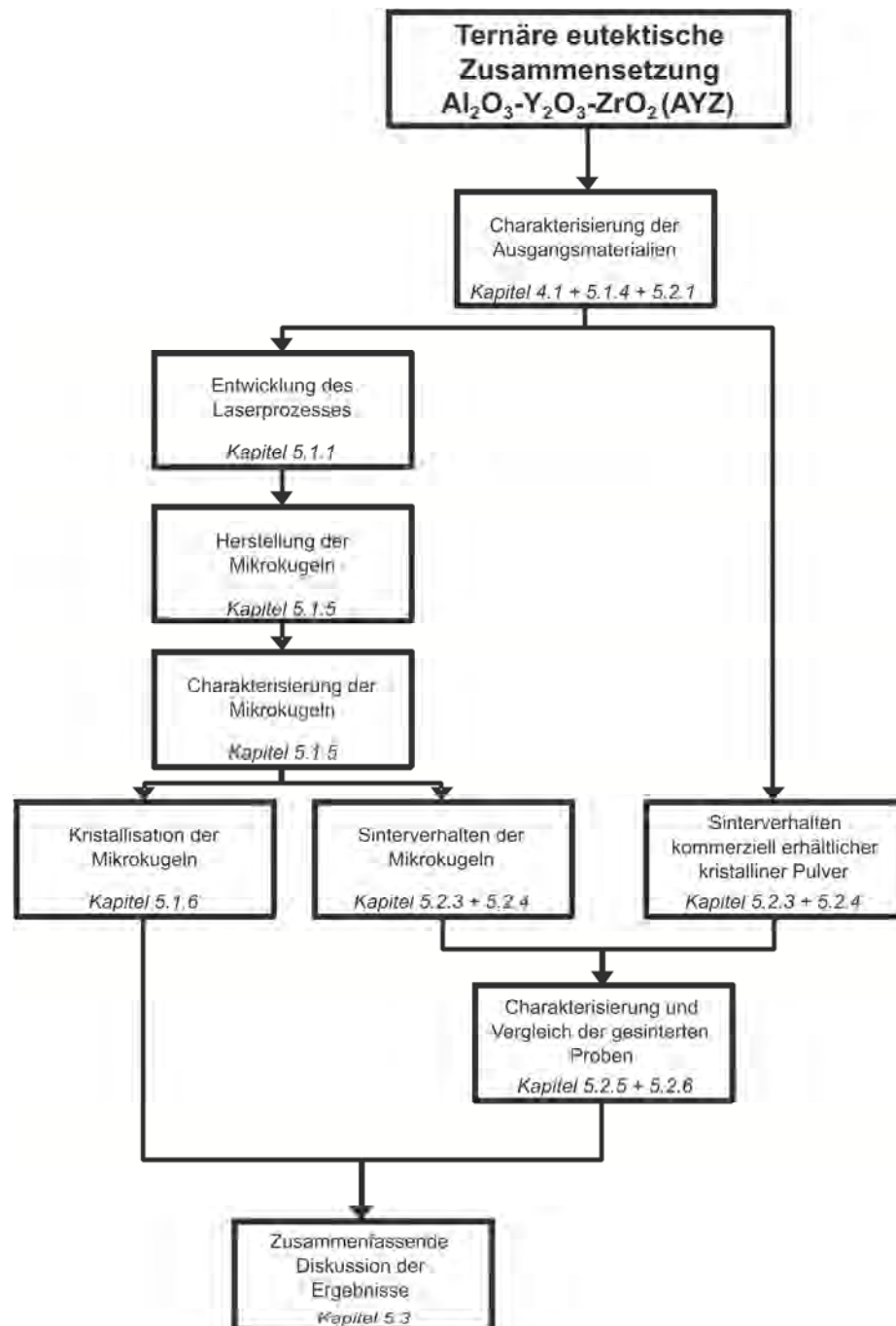


Abbildung 2.1: Fließdiagramm der vorliegenden Arbeit

In der Medizintechnik werden Glas-Mikrokugeln zur Krebsbekämpfung mittels Thermo- oder Radiotherapie verwendet [17, 18]. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, glasige Mikrokugeln als Precursor für die Herstellung von

(transparenten) Keramiken einzusetzen [5-8]. Mikrokugeln werden üblicherweise über einen Sol-Gel- oder einen Schmelz-Erstarrungs-Prozess mittels Flamsprühens sowie über Verdampfung und Abscheidung von Material durch ein Plasma erzeugt. Ein zusätzlicher Weg ist die Herstellung von keramischen Granulaten durch einen Sprühtrocknungsprozess gefolgt von einem Sinterschritt zu Verfestigung der Granulate [19, 20]. Die Herstellung amorpher Mikrokugeln aus der Schmelze ist nur möglich, wenn die Abkühlraten hoch genug sind, um eine Kristallisation zu verhindern. Aufgrund der hohen Kristallisationsneigung keramischer Materialien ist die Herstellung des amorphen Zustandes ohne Glasbildner nur schwer möglich.

In dieser Arbeit werden Mikrokugeln unter Anwendung eines neuartigen Laserprozesses aus kommerziell erhältlichen Mikropulvern erzeugt. Dabei werden ebenfalls die Vorgänge des Aufschmelzens und Erstarrens durchlaufen. Bei dem Laserprozess werden Abkühlraten zwischen 10^3 und maximal 10^5 K/s erreicht, welche ausreichend hoch für die amorphe Erstarrung des ternären Eutektikums AYZ sind [5]. In den letzten Jahren werden vermehrt Laser als Alternative zu anderen Energiequellen eingesetzt. Durch einen Laser kann Energie lokal auf die zu bearbeitende Fläche eingebracht werden, ohne dass, wie z. B. bei Ofenaggregaten, der gesamte Prozessraum aufgeheizt werden muss. Zudem stellen Laser eine höchstreine Energiequelle dar und eröffnen durch die geringe Temperaturentwicklung in der Prozessumgebung weiterhin die Möglichkeit, in Reinräumen zu arbeiten [21, 22]. Aufgrund des guten Ankopplungsverhaltens von keramischen Materialien bei einer Wellenlänge von $10,6\text{ }\mu\text{m}$ wird für die Versuche ein CO_2 -Laser eingesetzt [21]. Die kristallinen Ausgangspulver werden in den Laserstrahl transportiert, dort aufgeschmolzen und nach einer definierten Strecke mittels einer Düse wieder aus dem Laserstrahl ausgetragen. Der Versuchsbereich wird durch ein Glasrohr begrenzt. Die so hergestellten Mikrokugeln werden charakterisiert und hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens untersucht. Der Einsatz der Mikrokugeln als Precursor für (Glas-)Keramiken wird getestet. Zusätzlich dazu wird das Sinterverhalten kommerziell erhältlicher kristalliner Pulver untersucht.

3 Stand der Technik

Gläser und Keramiken (wie auch einige Bindemittel) gehören zu den nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen. Der grundlegende Unterschied zwischen Gläsern und Keramiken liegt in dem Aufbau ihrer Struktur. Sowohl Kristalle als auch Gläser besitzen eine Nahordnung. Im Gegensatz zu den Gläsern liegt jedoch bei den Kristallen zusätzlich eine Fernordnung vor [1].

Während keramische Materialien aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes üblicherweise über einen Sinterprozess hergestellt werden, erfolgt die Glasherstellung über einen Schmelzprozess mit nachfolgender Erstarrung. Im Falle der Glaskeramiken wird anschließend die gezielte Keimbildung und Kristallisation induziert [23, 24].

Kapitel 3.1 beschäftigt sich einleitend mit den grundlegenden Theorien zur Herstellung von Keramiken und Gläsern, bzw. Glaskeramiken. Kapitel 3.1.1 befasst sich mit der Herstellung von Keramiken über den Sinterprozess, Kapitel 3.1.2 mit der Herstellung von Gläsern und Glaskeramiken. Detaillierte Informationen können in zahlreichen Fachbüchern nachgelesen werden (siehe zum Beispiel: „Salmang-Scholze: Keramik, R. Telle“ [1], „Fundamentals of Ceramics, M. Barsoum“ [23], „Glaskeramik, W. Höland“ [24], „Glaschemie, W. Vogel“ [25], „Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften, H. Scholze“ [26], „Principles of Ceramics Processing, J. S. Reed“ [27], „Ceramic materials – Science and Engineering, C. B. Carter, M. G. Norton“ [28]).

In Kapitel 2.2 werden Anwendungsfälle innerhalb des ternären Systems Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 besprochen.

3.1 Theoretische Betrachtungen

3.1.1 Herstellung von Keramiken über den Sinterprozess

Der Verband der Keramischen Industrie e. V. definiert die Keramik folgendermaßen:

„Keramische Werkstoffe sind anorganisch und nichtmetallisch.

In der Regel werden sie bei Raumtemperatur aus einer Rohmasse geformt und erhalten ihre typischen Werkstoffeigenschaften durch einen Sintervorgang bei hohen Temperaturen“ [2].

Durch den Sinterprozess keramischer Pulver werden maßgeblich das entstehende Gefüge und somit die resultierenden Eigenschaften der Keramik beeinflusst. Der Sinterprozess wird beschrieben als eine

„...thermische Behandlung eines Pulvers oder Körpers, die zu einer Verfestigung führt, bei einer unterhalb der Schmelztemperatur der Hauptkomponente liegenden Temperatur“[1].

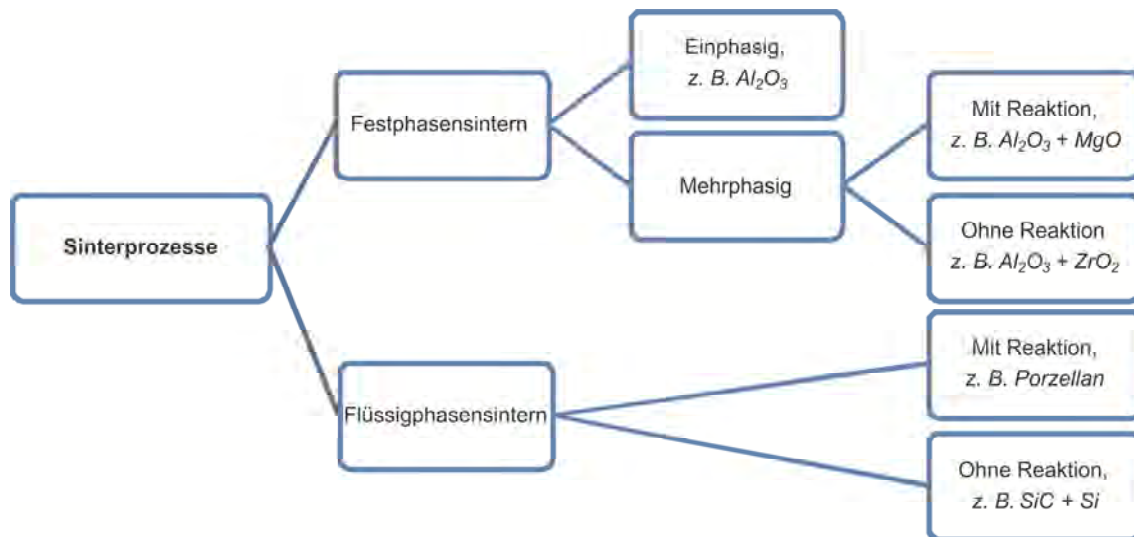


Abbildung 3.1: Einteilung der Sinterprozesse nach [1]

Generell unterscheidet man je nach Material zwischen dem Festphasensintern, bei dem auch bei Einsatz der höchsten Sintertemperatur keine Schmelzphase auftritt, und dem Flüssigphasensintern. Beide Sintermechanismen können sowohl mit als auch ohne Reaktion auftreten (siehe Abbildung 3.1).

Die Phasen, in denen der Sintervorgang abläuft, gliedern sich in ein Anfangs-, Zwischen- und Endstadium. Das Anfangsstadium ist besonders von der Ausbildung der Sinterhalse geprägt. Neben der Halsbildung wird dieses Stadium zudem von Teilchenumlagerungen beherrscht. Die Schwindung in dem ersten Stadium beträgt ca. 5 %. Das Zwischenstadium beinhaltet den größten Teil der Schwindung, weshalb es auch als Schwindungsstadium bezeichnet wird. Bei einer Porosität von 5 % liegen nahezu nur noch isolierte Poren vor. Der Übergang zwischen offener zu geschlossener Porosität definiert das Endstadium, in dem hauptsächlich Volumendiffusion stattfindet. Ab einer relativen Dichte von 95 – 100% gilt die Verdichtung als abgeschlossen [1, 27].

Die treibende Kraft beim Sintern ist die Reduktion der Oberflächenenergie. Aus diesem Grund führt der Einsatz kleinerer Partikel mit einer größeren Oberfläche zu einer Erhöhung der Triebkraft. Dieser Zusammenhang wird in Gleichung 3.1 und Gleichung 3.2 ersichtlich:

Gleichung 3.1: Beschreibung der treibenden Kraft beim Sintern durch die Druckdifferenz ΔP [28]

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

ΔP = Druckdifferenz γ = Freie Oberflächenenergie r = Partikelradius

Die treibende Kraft wird durch die Druckdifferenz zwischen konvex und konkav gekrümmten Oberflächen beeinflusst. Mit steigender Oberflächenenergie und sinkendem Partikelradius nimmt sie zu und führt dadurch zu einer Erhöhung der treibenden Kraft.

Die Abhängigkeit der linearen Schwindung von der Temperatur, der Partikelgröße, der Zeit und dem Diffusionskoeffizienten wird in Gleichung 3.2 dargestellt.

Gleichung 3.2: Abhängigkeit der linearen Schwindung $\Delta l/l$ von Partikelgröße, Zeit, Temperatur und dem Diffusionskoeffizienten [1]

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^q = K_2 \frac{\gamma \cdot \Omega D_S}{kT} r^s t$$

q, s, K_2 = Konstanten

T = Temperatur

t = Zeit

k = Boltzmann-Konstante

r = Partikelgröße

D_S = Selbstdiffusionskoeffizient

Ω = Volumen einer Leerstelle

Da die Konstante s negativ ist, nimmt mit steigender Partikelgröße die Schwindung ab. Mit steigender Zeit dagegen nimmt die Schwindung zu. Die Temperatur steht in dieser Gleichung im Nenner, woraus sich eine Abnahme der Schwindung mit steigender Temperatur ergeben würde. Der Selbstdiffusionskoeffizient jedoch, welcher in Gleichung 3.1 im Zähler steht, ist exponentiell von der Temperatur abhängig (siehe Gleichung 3.3).

Gleichung 3.3: Abhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten von der Temperatur [1]

$$D_S = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

D_0 = Diffusionskoeffizient

Q = Aktivierungsenergie

R = Allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur

Da der Einfluss des Exponenten größer ist als der des Nenners, führt ein Anstieg der Temperatur demnach zu einer Steigerung der Schwindung.

Neben Temperatur, Zeit und Partikelgröße nehmen auch die Gründichte des Ausgangskörpers sowie dessen Homogenität, Verunreinigungen und die Sinteratmosphäre auf das Ergebnis Einfluss [23]. Um die Verdichtung voranzutreiben, sind verschiedene Transportmechanismen für das Material notwendig, wie viskoses oder plastisches Fließen, Diffusion, Verdampfung und

Kondensation sowie Lösung- und Wiederausscheidung. Für den letzten Mechanismus ist die Anwesenheit einer flüssigen Phase erforderlich [1].

Die treibende Kraft beim Sintern kann durch die Anwesenheit einer flüssigen Phase (Flüssigphasensintern) oder das Ablaufen chemischer Reaktionen (Reaktionssintern) erhöht werden. Das Aufbringen eines äußeren Druckes während des Sintervorgangs führt zu einer 20- bis 200-fachen Erhöhung der treibenden Kraft im Vergleich zum Atmosphärensintern [29]. Zu diesen Prozessen gehört das Heißpressen (HP), wobei ein uniaxialer Druck während des Sintervorgangs erzeugt wird. Eine weitere Möglichkeit ist das heißisostatische Pressen (HIP). Im Gegensatz zum Heißpressen wirkt bei diesem Verfahren der Druck von allen Seiten gleichmäßig [28]. Übliche Drücke bei diesen Verfahren liegen zwischen 10 und 200 MPa [27]. Aufgrund der schnellen Verdichtung bleibt weniger Zeit für das Kornwachstum, was letztendlich zu feineren und gleichmäßigeren Gefügen führt [23, 27].

Eine Abwandlung des Heißpressens ist das Spark Plasma Sintern (SPS). Die eingebrachte Probe wird ebenfalls durch einen uniaxialen Druck belastet und aufgeheizt. Im Gegensatz zum Heißpressen geschieht das Aufheizen jedoch nicht durch eine externe Heizung, sondern durch einen gepulsten Gleichstrom. Dieser wird durch die elektrisch leitfähige Graphitform - in seltenen Fällen auch durch die Probe - geführt, welche als Heizquelle fungiert. Vorteilhaft an dieser Methode ist, dass sehr hohe Heizraten erzeugt werden können. Die Temperaturen und Haltezeiten, die für die Herstellung einer dichten Keramik notwendig sind, können im Vergleich zum Atmosphärensintern und konventionellen Heißpressen deutlich gesenkt werden, was wiederum zu feinkörnigen Gefügen führt [30, 31].

Der Nachteil der Sinterverfahren unter äußerem Druck ist, dass die Prozesskosten höher als beim Atmosphärensintern sind und der Prozess nicht kontinuierlich durchgeführt werden kann, da Vakuum oder Schutzgas erforderlich sind [23].

Abbildung 3.2 zeigt sowohl den Einfluss der Partikelgröße als auch den des Sinterverfahrens auf das Verdichtungsverhalten als Funktion der relativen Dichte. Es wird deutlich, dass durch den Einsatz des Heißpressens die

Verdichtung bei geringeren Temperaturen beginnt und abgeschlossen wird sowie eine höhere Dichte erreicht wird [27].

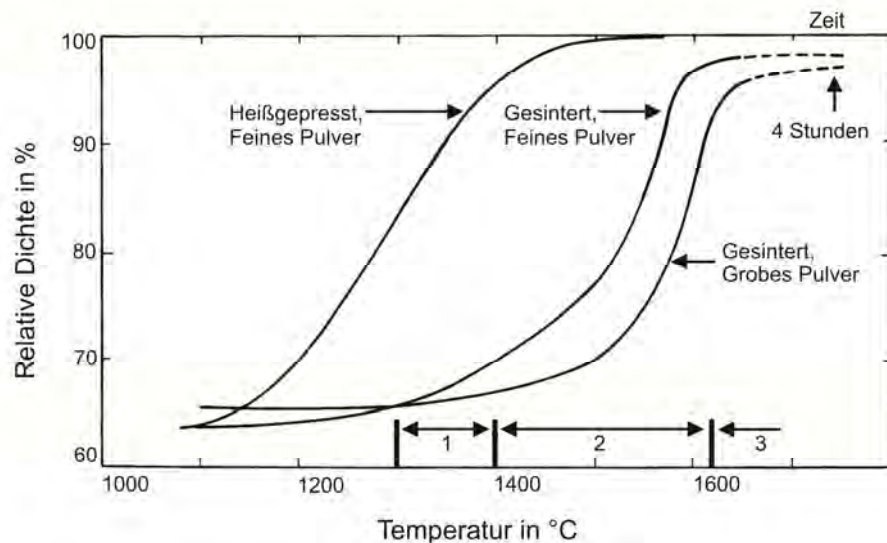


Abbildung 3.2: Verdichtungsverhalten von Al_2O_3 zweier verschiedener Partikelgrößen über Atmosphärensintern sowie Heißpressen nach [27].

1: Anfangsstadium 2: Zwischenstadium 3: Endstadium

Unter Verwendung geeigneter Verfahren ist es also möglich, die Porosität so weit zu eliminieren, dass Transparenz erreicht wird [29].

3.1.2 Herstellung von Gläsern und Glaskeramiken über den Schmelz- und Kristallisationsprozess

Für die Beschreibung des glasigen Zustands existieren verschiedene Definitionen. Die klassische Definition besagt:

„Glass is a supercooled liquid“ [28].

Die „American Society for Testing and Materials“ (ASTM) definierte 1945 ein Glas als

*„...ein anorganisches Schmelzprodukt,
das im Wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt“ [26].*

Wie in der Definition schon angedeutet wird, ist für die Herstellung eines Glases die Überführung eines Festkörpers in den Schmelzzustand erforderlich. In Form

von Temperatur wird dem Festkörper Energie zugeführt, was zu größeren Schwingungen der Gitterbausteine um ihren Schwerpunkt und damit zu Fehlordnungen im Kristallgitter führt [25]. Als Schmelztemperatur bezeichnet man die Temperatur, bei der die Fehlordnungen so groß werden, dass das Gitter instabil wird und zusammenbricht [1]. Genau in diesem Zustand befindet sich das System im Gleichgewichtszustand. Bei einer weiteren Energiezuführung werden die Gitterbausteine von ihren Plätzen entfernt und die Innere Energie des Systems steigt um den Betrag der Schmelzwärme. Bei Abkühlung der Schmelze wird die Schmelzwärme wieder frei, welche als Kristallisationswärme bezeichnet wird [25]. Nach Tammann geht man davon aus, dass bei der Kristallisation die Prozesse der Keimbildung und des Keimwachstums durchlaufen werden.

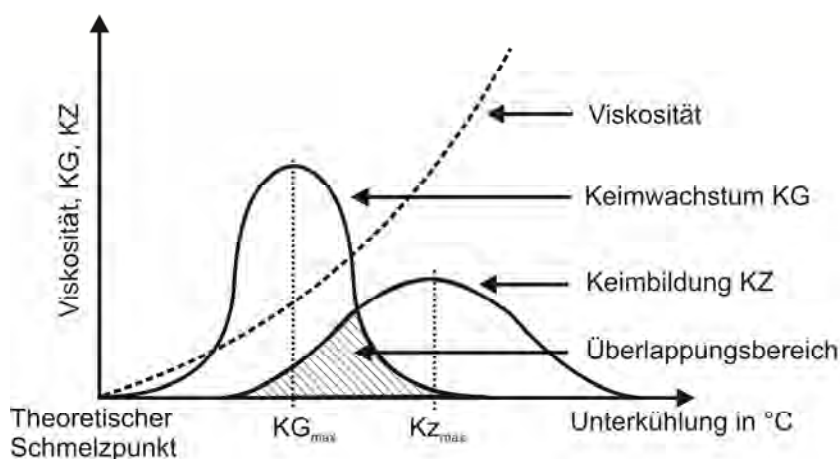


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Keimbildungsrate, der Keimwachstumsrate und der Viskosität einer Schmelze von der Unterkühlung nach [25]

KG = Keimwachstum KZ = Keimbildung

Je weiter die beiden Kurven voneinander entfernt liegen, desto leichter erstarrt eine Schmelze glasig, je näher sie beieinander liegen, desto wahrscheinlicher ist die kristalline Erstarrung [25]. Im übertragenen Sinne bedeutet dies, dass die Kristallisation verhindert werden kann, wenn der Überlappungsbereich der beiden Kurven beim Abkühlen schnell genug durchfahren wird. Dadurch ist nicht ausreichend Zeit für Keimbildung als auch Keimwachstum. Wie man aus der Abbildung auch erkennen kann, steigt mit sinkender Temperatur die

Viskosität der Schmelze an, so dass die Beweglichkeit der Gitterbausteine eingeschränkt wird. Ist die Beweglichkeit ausreichend eingeschränkt, wird die Kristallisation verhindert und die Schmelze erstarrt glasig. Die kinetische Theorie von Uhlmann [25] beschreibt, wie schnell eine Glasschmelze abgekühlt werden muss, damit keine Kristallisation eintritt. Demnach muss die amorphe Erstarrung theoretisch mit jedem Werkstoff möglich sein, solange die Unterkühlung nur groß genug ist.

Trotz der fehlenden Fernordnung wird auch bei Gläsern eine teilweise geordnete Struktur, die Nahordnung, aufgebaut. Bei der Glasbildung unterscheidet man zwischen Netzbildnern und -wandlern sowie Zwischenoxiden. Die Kationen, die zur Bildung der Nahordnung und somit zur Glasbildung beitragen, werden als Netzbildner bezeichnet. Die Netzwandler tragen zur Auflockerung des Netzwerkes bei. Die Zwischenoxide können je nach Zusammensetzung des Netzwerkes sowohl netzbildend als auch -auflockernd wirken. Zu den Netzbildnern gehören z.B. die Kationen der Elemente Si, B, P und Ge, zu den Netzwandlern z.B. die Kationen der Elemente K, Na, Li und Ca und als Zwischenoxide können unter anderem die Kationen der Elemente Al, Zr, und Mg wirksam werden [25].

Bei der Kristallisation werden die Volumen kristallisation und die Oberflächen kristallisation unterschieden. Die Kristallisation im Volumen eines Glases unterteilt sich wiederum in die homogene und heterogene Keimbildung [24].

Entscheidenden Einfluss hat die gesamte freie Enthalpie des Systems. Kann diese durch die Keimbildung verringert werden, so läuft der Kristallisationsprozess ab.

Gleichung 3.4: Freie Gesamtenthalpie ΔG eines Systems [25]

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_O$$

ΔG_V = Volumenanteil

ΔG_O = Oberflächenanteil

Der Volumen- und Oberflächenanteil berechnen sich nach Gleichung 3.5 und Gleichung 3.6:

Gleichung 3.5: Volumenanteil ΔG_V [25]

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_V$$

r = Keimradius Δg_V = Änderung der freien Volumenenthalpie beim Phasenübergang

Gleichung 3.6: Oberflächenanteil ΔG_O [25]

$$\Delta G_O = 4 \pi r^2 \sigma$$

r = Keimradius σ = Oberflächenspannung

Nach diesen Gleichungen und Abbildung 3.4 ergibt sich daraus ein kritischer Keimradius r^* . Keime, die unter diesem liegen, gehen wieder in die Lösung wogegen größere Keime wachsen können.

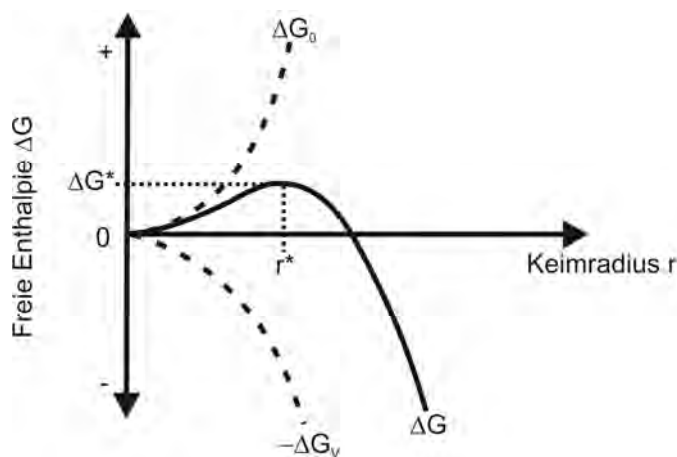


Abbildung 3.4: Freie Enthalpie ΔG eines Kristallkeimes als Funktion des Keimradius r bei einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur nach [25]

Diese oben genannten Bedingungen gelten für den Fall der homogenen Keimbildung. Zu betrachten ist aber auch der Anteil der heterogenen

Keimbildung. Die heterogene Keimbildung ist energetisch günstiger und tritt deswegen im Vergleich zu der homogenen Keimbildung bevorzugt auf. Um eine heterogene Volumenkristallisation hervorzurufen, werden einem Glas häufig Keimbildner hinzugegeben, da die kritische freie Keimbildungsarbeit durch das Auftreten von Fremdkeimen abgesenkt wird [24].

In der Glasindustrie wird die Kristallisation als Fehler angesehen, im Bereich der Glaskeramik ist sie jedoch wünschenswert und läuft hier in einer gesteuerten Kristallisationsreaktion kontrolliert ab.

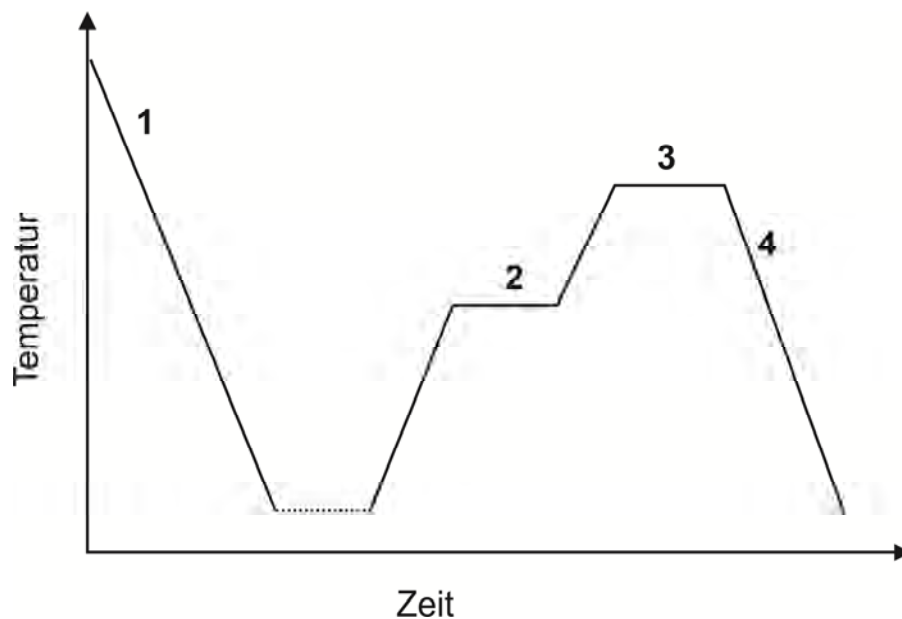


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Temperaturführung eines Glases zur optimalen Keimbildung und Keimwachstum zur Herstellung einer Glaskeramik
 1: Herstellung des Glases durch Abschrecken aus der Schmelzphase
 2: Keimbildung 3: Keimwachstum 4: Abkühlvorgang

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Verlauf zur Herstellung einer Glaskeramik. Die Temperatur eines Ausgangsglases wird so geführt, dass zuerst die optimale Temperatur für die maximale Keimbildung und anschließend die Temperatur für das optimale Keimwachstum eingestellt werden. Die optimalen Temperaturen hängen von der chemischen Zusammensetzung des Glases ab und müssen individuell bestimmt werden.

3.2 Herstellverfahren im ternären System Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2

Abbildung 3.6 zeigt das ternäre Phasendiagramm Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 . Die Eckpunkte des Diagramms bilden die einphasigen Komponenten Aluminiumoxid (Al_2O_3), Yttriumoxid (Y_2O_3) und Zirkonoxid (ZrO_2). Innerhalb des Systems finden sich sowohl binäre als auch ternäre Eutektika.

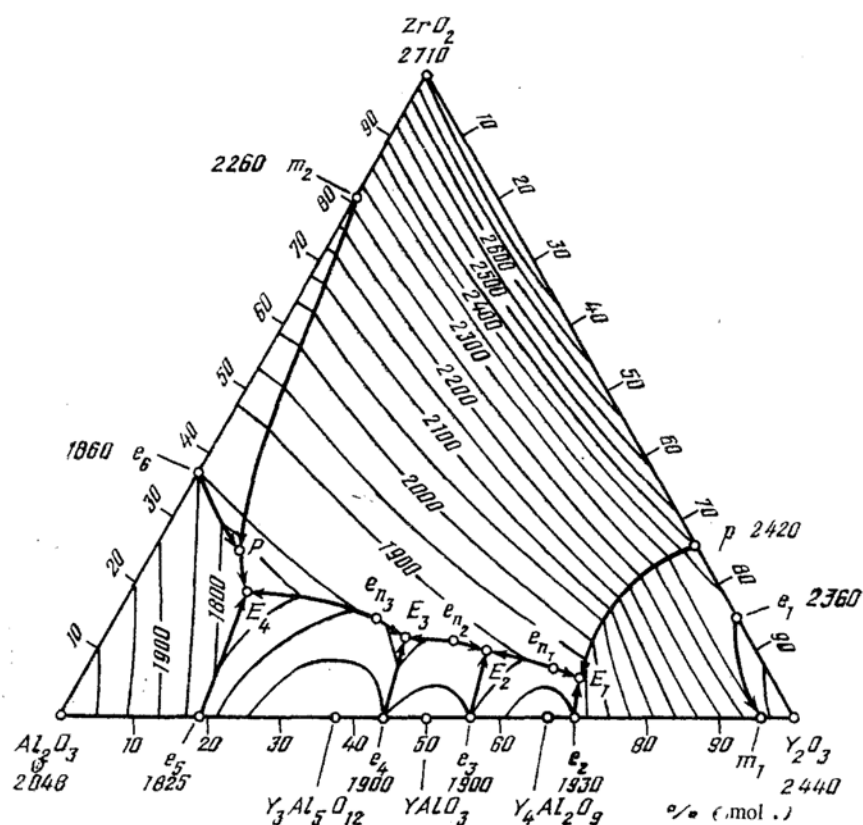


Abbildung 3.6: Phasendiagramm des ternären Systems Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 [32]

Die reinen Phasen und die eutektischen Zusammensetzungen sowie der peritektische Punkt und deren Schmelzpunkte sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzungen im ternären System Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2

Bezeichnung	Al_2O_3 (Mol. %)	Y_2O_3 (Mol. %)	ZrO_2 (Mol. %)	Schmelzpunkt (°C)
Al_2O_3 [33]	100	-	-	2048
Y_2O_3 [33]	-	100	-	2440
ZrO_2 [33]	-	-	100	2710
YAG [34]	62,5	37,5	-	1950
e1 [33]	-	83	17	2360
e2 [33]	70	30	-	1930
e3 [33]	44	56	-	1900
e4 [33]	56	44	-	1900
e5 [33]	81	19	-	1825
e6 [33]	63	-	37	1860
E1 [33]	26	6	68	1910
E2 [33]	37	10	53	1850
E3 [33]	47	12	41	1830
E4 [33]	65	16	19	1715
P [33]	63	25	12	1745

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Versuche die Zusammensetzung des ternären Eutektikums E4 ausgewählt, welche im Folgenden mit AYZ bezeichnet wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Stand der Technik hinsichtlich der Sinterstudien zu diesem System, das Aufschmelzen mit nachfolgender amorpher Erstarrung und Kristallisation sowie die gerichtete Erstarrung betrachtet.

3.2.1 Herstellung über Sintern

Der Einsatz der einphasigen Komponenten ist in der technischen Keramik weit verbreitet. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird meist aufgrund seiner mechanischen und isolierenden Eigenschaften verwendet. Zudem zeichnet es sich durch seine Temperaturstabilität und Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen aus [1, 28]. Verwendet wird es z. B. als verschleißfestes Material im Maschinen- und Anlagenbau, in der Elektrotechnik als Isolator oder in der Humanmedizin als Implantatwerkstoff [2]. ZrO_2 weist in dotierter Form eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen auf und wird z. B. in der Fahrzeugindustrie als Lambdasonde für die Abgasregelung eingesetzt [2]. Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften wirkt sich der Volumensprung zwischen der tetragonalen und monoklinen Phase positiv aus, worauf die Mechanismen der Umwandlungverstärkung, die zu einer Erhöhung der Risszähigkeit beitragen, beruhen [1, 28]. Aufgrund der hohen Risszähigkeiten wird stabilisiertes ZrO_2 als Dentalkeramik verwendet [35]. Y_2O_3 wird in Kleinstmengen häufig als Sinteradditiv oder Additiv zur Verhinderung von Kornwachstum eingesetzt. Die kommerzielle Verwendung von Y_2O_3 zur Herstellung keramischer Körper wird zur Zeit wegen der hohen Kosten nicht realisiert [1]. Dennoch besitzt es aufgrund des hohen Schmelzpunktes sowie des korrosiven Widerstandes (und der optischen Eigenschaften) auch in reiner Form eine Bedeutung [36]. In Tabelle 3.2 sind die physikalischen Eigenschaften der einphasigen Komponenten Al_2O_3 , Y_2O_3 und ZrO_2 zusammengefasst. Im Falle des ZrO_2 hängen die Dichten zudem noch von der Art des Dotierungselements ab.

Tabelle 3.2: Eigenschaften der einphasigen Komponenten Al_2O_3 , ZrO_2 und Y_2O_3

Substanz Eigenschaft	Al_2O_3	ZrO_2	Y_2O_3
Dichte (g/cm ³)	3,99 [1]	Mon.: 5,56 [1] Tetr.: 6,10 [1] Kub.: 5,80 [1]	5,01 [1]
Härte (GPa)	12 - 23 [2]	12 [37]	k. A.
Risszähigkeit (MPa·m ^{1/2})	3,5 - 5,5 [2]	5 - 7 [37]	k. A.

Zusätzlich zu den genannten Eigenschaften treten die Oxidkeramiken in den letzten Jahren aufgrund ihrer optischen Eigenschaften als transparente Keramiken in Erscheinung. Da die Herstellung transparenter Multiphasenmaterialien aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes schwierig ist, werden im Allgemeinen einphasige Oxidkeramiken zu transparenten Keramiken verarbeitet. Bei der Angabe der Transmission kann es sich sowohl um die Inline-Transmission als auch die Real-Inline-Transmission (RIT) handeln. Für die Messung der Inline-Transmission wird üblicherweise ein kommerzielles Photospektrometer mit einem Öffnungswinkel von 3 bis 5° eingesetzt. Um die Streueinflüsse in die gemessene Intensität nicht einfließen zu lassen, wird die Real-Inline-Transmission mittels einer Apparatur mit einem Öffnungswinkel nahe Null eingesetzt [13, 38]. Falls nicht anders angegeben, verwenden die Autoren in der Regel die Inline-Transmission. Von Transparenz spricht man, wenn bei einer Probendicke von 1 mm so geringe Streuverluste auftreten, dass die Real-Inline-Transmission mindestens das 0,65- bis 0,70fache des theoretisch möglichen Wertes entspricht [38].

Transparente Keramiken besitzen gegenüber konventionell eingesetzten Gläsern und Glaskeramiken bessere mechanische Eigenschaften (wie z.B. eine höhere Härte und eine bessere Verschleißbeständigkeit), einen höheren Schmelzpunkt sowie eine höhere Temperaturstabilität. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen optisch isotropen (d. h. kubisches Kristallsystem) und optisch anisotropen Materialien. Y_2O_3 und ZrO_2 gehören zu den optisch isotropen Materialien, Al_2O_3 zu den optisch anisotropen.

Die Herstellung von transparentem Al_2O_3 ist aus diesem Grund zwar komplizierter, aber dennoch aufgrund der besseren mechanischen Eigenschaften des Al_2O_3 ein wichtiger Forschungspunkt. So bestehen beispielsweise Fenster und Schutzhüllen für Hochspannungslampen üblicherweise aus grobkörnigem transluzentem Al_2O_3 oder grobkörnigem transparentem Spinell bzw. AlON. Diese Materialien weisen wegen der grobkörnigen Struktur nur eine begrenzte Härte und Festigkeit auf. Zu diesem Zwecke ist die Herstellung feinkörniger transparenter Al_2O_3 -Keramik mit gesteigerten mechanischen Eigenschaften von großem Interesse [39, 40].

Da durch Streuung an Poren die Transmission gesenkt wird, gilt es während des Sinterprozesses, die restliche Porosität nahezu zu eliminieren. Schon durch eine Porosität von 0,1 % sowie Poren, deren Größe der Wellenlänge des sichtbaren Lichts entspricht, kann die Transparenz erheblich verschlechtert werden. [39]. Die RIT beginnt üblicherweise bei einer Porosität $< 0,1 - 0,2 \%$ [38, 41]. Diese Bedingung stellt eine extreme Herausforderung für den Herstellungsprozess dar, da dieses Ziel ohne eine flüssige Phase erreicht werden soll und zugleich Kornwachstum vermieden werden muss. Um diese Bedingungen einzuhalten, wird zur Herstellung der transparenten Keramiken meist Nanopulver als Startmaterial eingesetzt. Transparente Keramiken werden in den meisten Fällen über einen Sinterschritt bis zur geschlossenen Porosität, gefolgt von einer heißisostatischen Nachverdichtung (HIP), hergestellt [10, 11, 42]. Weitere Methoden sind auch das Mikrowellensintern [43], Sintern unter Vakuum [44] oder Spark Plasma Sintern [45, 46].

Tabelle 3.3 zeigt beispielhaft erzielte Transparenzen keramischer Materialien in Abhängigkeit von der Herstellmethode, der Probendicke und der Korngröße (sofern angegeben). Zu erwähnen ist an dieser Stelle der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Einkristall mit dem Handelsnamen Saphikon[®]. Der Einkristall wird über einen kontinuierlichen Kristallwachstumsprozess (EFG[®]) hergestellt. Die erzielte Transmission beträgt bis zu einer Wellenlänge von 5 μm mehr als 80 % (bei einer Probendicke von 0,8 mm) [47, 48].

Tabelle 3.3: Erzielte Transparenzen der Systeme Al_2O_3 , Y_2O_3 und ZrO_2 in Abhängigkeit von der Herstellvariante, der Dicke und der Korngröße (sofern angegeben)

Material	Herstellungsweise	Transparenz (bei Wellenlänge) (%)	Dicke der Probe (mm)	Korngröße (μm)
Al_2O_3 (2500 ppm MgO) [49]	2-Stufen-Sintern, Vakuumsintern	6 ($\lambda = 800 \text{ nm}$)	0,8	10-20
Al_2O_3 [50]	Spark Plasma Sintern	46 ($\lambda = 640 \text{ nm}$)	0,9	0,29
Al_2O_3 [38]	HIP	66,8 ($\lambda = 640 \text{ nm}$, RIT)	0,8	0,34
Y_2O_3 (10 At. % La_2O_3) [51]	2-Stufen-Sintern, Vakuumsintern	77 ($\lambda = 580 \text{ nm}$)	1,8	25
Y_2O_3 (8 At. % Yb) [52]	Sintern in H_2 -Atmosphäre	80 ($\lambda = 1050 \text{ nm}$)	1,0	7
Y_2O_3 (5 Mol. % ZrO_2) [53]	Vakuumsintern	81,7 ($\lambda = 1100 \text{ nm}$)	1,0	5
ZrO_2 (TiO_2) [54]	Vakuumsintern, HIP	68 ($\lambda = 600 \text{ nm}$)	1,0	Keine Angabe
ZrO_2 (8 Mol. % Y_2O_3 , 10 Mol. % TiO_2) [55]	Sintern an Luft, HIP	75 ($\lambda = 600 \text{ nm}$)	1,0	Keine Angabe

Neben der Verwendung der einphasigen Komponenten wird jedoch auch an den Zusammensetzungen innerhalb des ternären Systems geforscht [56-61].

Durch Variation der Zusammensetzungen innerhalb des Systems können Eigenschaften gegenüber denen der einphasigen Komponenten verändert werden.

Verbundkeramiken aus Al_2O_3 und ZrO_2 zeigen durch die Umwandlungsverstärkung des ZrO_2 Risszähigkeiten von mehr als $12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [62]. Die Härten bei den Zusammensetzungen Al_2O_3 -YAG, Al_2O_3 - ZrO_2 sowie Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 liegen im Bereich zwischen 14 und 20 GPa [56, 57, 59, 63]. Risszähigkeiten der Verbindung Al_2O_3 -YAG mit 5 bis 25 Vol. % YAG liegen zwischen 3 und $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [58-60]. Im Fall der ternären eutektischen Zusammensetzung AYZ konnten Proben mit einer Härte von 19 GPa und einer maximale Risszähigkeit von $4,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ hergestellt werden [63].

Hierbei zeigt sich, dass hinsichtlich der Härte und Risszähigkeit keine signifikanten Vorteile gegenüber den einphasigen Komponenten erreicht werden. Interessant sind jedoch die Beobachtungen, dass durch die Zugabe einer zweiten Komponente das Kornwachstum maßgeblich reduziert werden kann [56, 57, 61]. Der Theorie nach werden durch die Anwesenheit einer zusätzlichen Phase die Diffusionswege für das Kornwachstum vergrößert [64]. Da durch geringe Korngrößen üblicherweise Härte, Festigkeit und Risszähigkeit verbessert werden, besitzt die Erforschung von Multiphasenkeramiken großes Potential.

3.2.2 Amorphe Erstarrung und Kristallisation

Gegenstand weiterer Untersuchungen im ternären System Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 ist die amorphe Erstarrung mit nachfolgender Kristallisation. Die Prozessroute wird im nachfolgenden als glaskeramische Route bezeichnet.

Der traditionelle Herstellungsweg für Keramiken ist das Sintern, da Keramiken zum einen sehr hohe Schmelzpunkte besitzen und somit schwierig aufzuschmelzen sind und sich zum anderen teilweise zersetzen bevor sie schmelzen (z.B. Nitride). Ein weiterer Grund sind jedoch auch die beim Abkühlen entstehenden Spannungen, die durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen der einzelnen Körner sowie der thermischen Spannungen aufgrund des Volumenunterschiedes Schmelze – Kristall verursacht werden [65, 66]. Das Erreichen der Schmelzpunkte stellt heutzutage bei Einsatz geeigneter Tiegelmaterialien kein technisches Problem mehr dar. Ein kritischer Punkt bleibt jedoch das Auftreten der thermischen Spannungen. Für die Herstellung von Gläsern oder Glaskeramiken werden Systeme eingesetzt, die Glasbildner (wie z. B. SiO_2 , B_2O_3 oder GeO_2) enthalten [67, 68]. Bei ausreichend schneller Erstarrung wird dem System keine Zeit zur Kristallisation gegeben, wodurch das System im amorphen Zustand erstarrt und der Volumensprung Schmelze – Kristall vermieden wird. Da Oxidkeramiken üblicherweise keine Glasbildner enthalten, erfolgt beim Abkühlen aus der Schmelzphase Kristallisation. Eine Herstellung von amorphen Materialien, die

einen höheren Anteil dieser Oxide besitzen, ist deswegen schwierig. Die Herstellung von Gläsern mit einem hohen Al_2O_3 -Gehalt ist jedoch aufgrund der Verbesserungsmöglichkeit der mechanischen und thermischen Eigenschaften von Bedeutung.

Geeignete Verbindungen für die amorphe Erstarrung aus der Schmelze sind zum einen Gemische, die weiterhin Glasbildner in geringen Mengen enthalten, oder (bei Verzicht auf Glasbildnern) eutektische Verbindungen [65, 66].

1969 berichtete *D. J. Thorne* über Möglichkeiten, oxidische Gläser auf der Basis von Al_2O_3 mit SiO_2 als Glasbildner durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze herzustellen [69]. Die Methoden, die dazu eingesetzt wurden, waren die „Wire quench“-Technik sowie die Flammsprüh-Methode. Durch die kurzen Abkühlzeiten der Schmelze (0,015 – 0,2 Sekunden) konnten Gläser mit einem Al_2O_3 -Gehalt von bis zu 85 At. % hergestellt werden.

Takamori und Roy berichteten 1973 über Gläser mit einem Al_2O_3 -Gehalt bis zu 80 Mol. %, die über Flammsprühen in Wasser erzeugt wurden [70].

Neben dem „Wire quench“- und dem Flammsprühverfahren [69, 70] wurden noch andere Verfahren eingesetzt, um Gläser mit einem hohen Al_2O_3 -Gehalt im System Al_2O_3 - SiO_2 (- ZrO_2) herzustellen. Dazu gehören z.B. das schnelle Abschrecken aus der Schmelze mittels wassergekühlter Stahlrollen [71], das Abschrecken mittels Schockwellen [72] sowie das Aufschmelzen in einem Lichtbogenofens gefolgt von Abschrecken mittels der „twin roller“ Technik [73]. Eine zusätzliche Methode zur Herstellung amorpher Materialien in diesem System ist die Polymerisation von metallischen Alkoxiden [73].

Ein interessantes Forschungsgebiet sind die Al_2O_3 -reichen Zusammensetzungen in Verbindung mit Oxiden der Seltenen Erden. Die Vorteile dieser Gläser liegen in den guten mechanischen und thermischen Eigenschaften. Zudem sind diese Gläser sehr beständig gegen Chemikalien. Durch schnelle Abschreckung gelang *Weber et al.* die Herstellung von Gläsern in dem System RE_2O_3 - Al_2O_3 [74, 75]. Auf diesem Wege konnten zudem optisch aktive Gläser hergestellt werden [75].

Neben der Herstellung Al_2O_3 -haltiger Gläser wird ebenso das Kristallisationsverhalten dieser Gläser zur Herstellung transparenter bzw. nanoskaliger Keramiken erforscht. Die Erstarrung einer eutektischen Schmelze mit einem hohen Al_2O_3 -Anteil untersuchten *Araki et al.* im System $\text{HfO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3$ [67, 76]. Die Pulver der eutektischen Zusammensetzung wurden mittels eines Lichtbogenofens aufgeschmolzen und mit einer Abkühlrate von 200 – 500 K/s abgekühlt. Direkt nach der Abschreckung waren die Proben amorph und zeigten eine hohe Transparenz, wie in Abbildung 3.7 zu sehen ist.

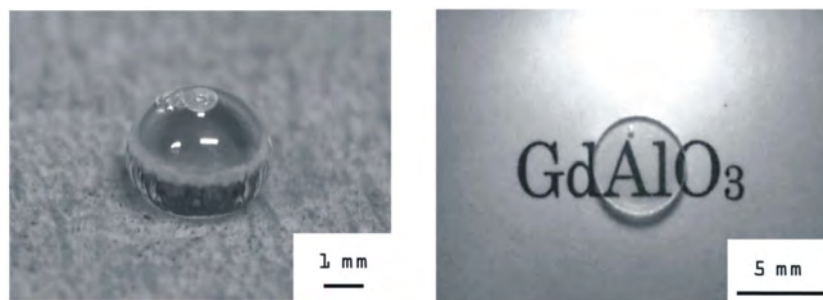


Abbildung 3.7: $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ Proben nach der Herstellung durch Erstarrung aus der eutektischen Schmelze [67]

Links: Originalzustand Rechts: polierte Probe mit 1 mm Dicke

Anschließend wurden in den amorphen Proben unter kontrollierten Bedingungen Kristalle erzeugt (siehe Abbildung 3.8). Nach einer Temperbehandlung für 6 Stunden bei 1273 K entstanden Kristalle mit einer Größe von 5 – 10 nm.

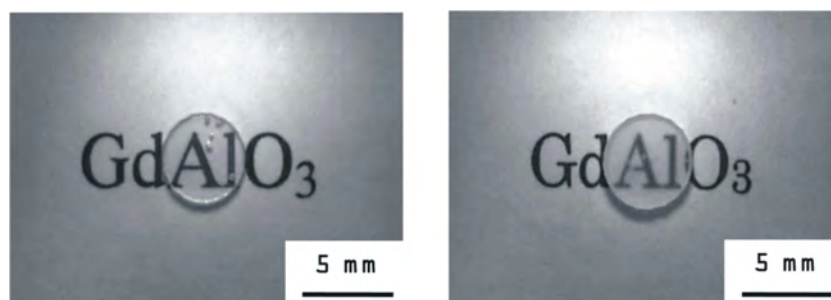


Abbildung 3.8: Getemperte Proben bei 1273 K [67]

Links: 6 Stunden Haltezeit Rechts: 72 Stunden Haltezeit

Aufgrund dieser kleinen Kristalle und der porenfreien Struktur konnte die Transparenz weitgehend beibehalten werden. Bei einer Verlängerung der Haltezeit auf 72 Stunden sank die Transparenz durch Vergrößerung der Kristalle und der damit verbundenen Streuverluste leicht ab. Die Transmission nach der verlängerten Temperzeit lag bei 80 – 90 % des Wertes der amorphen Probe. Oberhalb einer Temperaturbehandlung von 1473 K verloren die Proben ihren transparenten Charakter [67].

Rosenflanz et al. konzentrierten sich in ihren Arbeiten ebenfalls auf ein eutektisches System mit einem hohen Al_2O_3 -Gehalt, und zwar auf das System Al_2O_3 - RE_2O_3 - ZrO_2 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) mit sowohl der binären eutektischen Zusammensetzung Al_2O_3 - RE_2O_3 als auch der ternären eutektischen Zusammensetzung Al_2O_3 - RE_2O_3 - ZrO_2 [5, 6]. Die Pulver wurden über Flammprühen und anschließend Abschrecken in destilliertem Wasser zu amorphen Kugeln von ca. 100 μm verarbeitet. Durch die hohen Abkühlraten konnte die Kristallisation in den Mikrokugeln trotz fehlender Netzwerkbildner verhindert werden. Aufbauend auf diese Versuche veröffentlichten *Prnová et al.* Untersuchungsergebnisse im binären System Al_2O_3 - Y_2O_3 , beginnend mit der YAG-Zusammensetzung bis hin zu einer Al_2O_3 -reichen Zusammensetzung. Dabei wurde gezeigt, dass eine vollständig amorphe Herstellung nur mit der eutektischen Zusammensetzung möglich ist [7, 8]. *Rosenflanz et al.* erzielten mittels Heißpressen eine Verdichtung der Mikrokugeln über viskoses Fließen unterhalb der Kristallisationstemperatur, so dass der amorphe und damit der transparente Charakter beibehalten werden konnten [5, 6]. Die Nachverdichtung ohne Kristallisation ist dabei nur in dem Temperaturbereich zwischen dem Glasübergangspunkt T_g und dem Kristallisationspunkt T_x möglich, der von der Größe der eingesetzten Ionen abhängig ist. Dieser Bereich wird als kinetisches Fenster bezeichnet. Mit steigender Ionengröße der Seltenen Erden von Y bis zu La erweitert sich das kinetische Fenster. Im Falle der La_2O_3 -Verbindung beträgt das kinetische Fenster laut *Rosenflanz et al.* ca. 75 °C und sinkt im Falle der Y_2O_3 -Verbindung auf ca. 40 °C ab [5]. Nach der kristallisationsfreien Verdichtung der Mikrokugeln konnten unter kontrollierten Bedingungen Keimbildung und nachfolgendes Kornwachstum induziert werden.

Der transparente Charakter der kristallisierten Probe ging gegenüber der amorphen Probe zwar geringfügig verloren, da es sich jedoch um ein Multiphasensystem mit unterschiedlichen Brechungsindizes handelt, ist die Beibehaltung der Transparenz bemerkenswert. Auch von *Araki et al.* konnte gezeigt werden, dass die Herstellung einer transparenten keramischen Probe in einem Multiphasensystem über die glaskeramische Route möglich ist [67, 76]. Im Gegensatz zu der von *Rosenflanz et al.* publizierten erfolgreichen kristallisationsfreien Verdichtung gelang dieses *Prnová et al.* nicht [7, 8]. Laut ihrer Messung betrug das kinetische Fenster für die eutektische Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 40°C . Bei den beiden beschriebenen Experimenten einer Verdichtung mittels Heißpressens trat eine Kristallisation in den Proben auf, obwohl die ermittelte Kristallisationstemperatur nicht überschritten wurde. Der Grund für dieses Verhalten ist bisher ungeklärt.

3.2.3 Umschmelzen eutektischer Strukturen

Zusätzlich zu der konventionellen Sinterung und der amorphen Erstarrung werden die eutektischen Systeme aufgeschmolzen, um durch eine gerichtete Erstarrung neue Gefügestrukturen herzustellen. Von Interesse sind dabei besonders die binären und ternären Eutektika im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Im Falle des ternären Eutektikums AYZ wurden ebenso Versuche mit Zusammensetzungen durchgeführt, die leicht von dem stöchiometrischen Verhältnis des Eutektikums abweichen. Bezogen auf den stöchiometrischen ZrO_2 -Gehalt wird eine Zusammensetzung mit einem geringeren ZrO_2 -Gehalt als hypoeutektisch und eine Zusammensetzung mit einem höheren ZrO_2 -Gehalt als hypereutektisch bezeichnet [77, 78].

Bei den Umschmelzverfahren unterscheidet man im Wesentlichen zwei Unterpunkte, die gerichtete Erstarrung (directionally solidified ceramics = DSC) und die Abschreckung aus der Schmelze (rapid quenched ceramics = RQC bzw. melt quenched ceramics = MQC).

Die gerichtete Erstarrung gliedert sich in die Verfahren „laser zone remelting“, „floating zone“ sowie „micro pulling“.

Bei dem „laser zone melting“ werden die Oberflächen vorgesinterter Keramiken mittels eines Lasers umgeschmolzen. Der Laserstrahl scannt in definierter Weise die Probenoberfläche ab und schmilzt dabei das Material auf. Nach Einwirkung des Laserstrahls erstarrt das Material, wobei die Erstarrungsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit abhängt, mit der der Laserstrahl bewegt wird [3]. Im Falle des „floating zone“-Verfahrens werden vorgesinterter Rundstäbe mit einem Durchmesser bis zu 5 mm aufgrund der Bewegung der Stäbe durch eine Energiequelle partiell aufgeschmolzen. Wird der Bereich der Energiequelle wieder verlassen, erstarren die aufgeschmolzenen Stäbe. Als Energiequellen werden sowohl ein Elektronenstrahl [79, 80] als auch ein Laser [81, 82] eingesetzt. Beim „micro pulling“-Verfahren werden aus der eutektischen Schmelze mit Hilfe eines Impfkristalls Fasern mit Durchmessern bis zu 5 mm gezogen [83, 84]. In beiden Fällen kann die Erstarrungsgeschwindigkeit über die Ziehgeschwindigkeit beeinflusst werden.

Bei der RQC-Methode wird das gesamte Probenvolumen aufgeschmolzen und die Abschreckung erfolgt durch Abschalten der Energiequelle [4, 85-87].

Beim Abkühlen aus der Schmelze bilden sich lamellare Strukturen, die in ihrer Größe variieren [3, 88]. Die Lamellengröße liegt je nach Erstarrungsgeschwindigkeit zwischen einigen Mikrometern bis hin zu weniger als 100 nm [89, 90]. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Lamellengröße verringert wird, wenn eine ternäre Zusammensetzung anstelle einer binären verwendet wird [82].

Für die gerichtet erstarrten Al_2O_3 - YSZ Eutektika (YSZ = Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2) liegt die Härte zwischen 18 und 20 GPa, für die Al_2O_3 - YAG Eutektika zwischen 13 und 16 GPa [3]. *Lee et al.* untersuchten die mechanischen Eigenschaften von durch ein Ziehverfahren hergestellten AYZ Fasern. Sie fanden einen Anstieg der Härte mit steigender Ziehgeschwindigkeit, was auf der Verringerung der Lamellengröße beruhte [84]. Die durch schnelles Abschrecken hergestellten AYZ-Proben erzielten nach *Su et al.* eine Härte von

16,7 GPa [91]. Für Al_2O_3 - YAG wurden Risszähigkeiten von $\sim 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [3] bis hin zu $3,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [80] ermittelt, bei Al_2O_3 - YSZ dagegen lag die Risszähigkeit zwischen $4 - 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [3]. Für die ternäre eutektische Zusammensetzung AYZ berichteten *Peña et al.* Risszähigkeiten von $4,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [89]. Durch eine weitere Verfeinerung der Mikrostruktur auf eine Lamellengröße von ca. 150 nm wurden Risszähigkeiten von $8,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ gemessen [91]. *Calderon-Moreno et al.* reduzierten die Lamellengröße durch Abschrecken aus der Schmelze auf ca. 30 nm. Die an diesen Proben ermittelte Risszähigkeit betrug $9,0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [4]. Neben den außergewöhnlichen Risszähigkeiten wurden ebenso hohe Festigkeiten gemessen, welche bis zu 4,6 GPa betrugen [92].

Durch die gerichteten Erstarrungsprozesse kann die Mikrostruktur oberflächlich modifiziert werden. Auf die Härte hat diese Änderung keinen Einfluss, es können jedoch deutlich erhöhte Risszähigkeiten sowie Festigkeiten erreicht werden, die nahezu bis zum Schmelzpunkt erhalten bleiben [82, 92, 93].

Ester et al. untersuchten die optischen Eigenschaften einer ca. 380 μm dicken Schicht der ternären Zusammensetzung AYZ. Aufgrund der schnellen Erstarrungsrate betrug die Lamellengröße weniger als 200 nm. An der transluzenten Probe wurde eine Transmission von 60 % bei einer Wellenlänge von 2400 nm gemessen [94].

Ein Nachteil dieser Verfahren ist, dass aufgrund der hohen thermischen Spannungen lediglich dünne Schichten oder Proben mit geringen Abmessungen hergestellt werden können. Eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens erfolgte, indem mittels „Selective Laser Melting“ (SLM) über das lagenweise Schmelzen einzelner Schichten der binären eutektischen Zusammensetzung Al_2O_3 - ZrO_2 ein dreidimensionales Bauteil erzeugt wurde [37]. Durch den Einsatz der eutektischen Zusammensetzung konnte die Häufigkeit des Auftretens von Erstarrungsrissen gesenkt werden. Die Biegefestigkeiten lagen bei ca. 500 MPa. Aufgrund der bereits erzielten Ergebnisse ist zu vermuten, dass über eine Optimierung dieses Verfahrens Verbesserungen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften möglich sind.

4 Experimentelles

4.1 Charakterisierung und Aufbereitung der Ausgangspulver

Für die Untersuchungen wurden Pulvermischungen der ternären eutektischen Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2 = 65:16:19$ (in Mol. %) verwendet [33]. Es wurden zwei Pulvermischungen hergestellt, die kommerziell erhältliches Al_2O_3 , Y_2O_3 sowie ZrO_2 in dem entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis enthielten. Pulvermischung 1 (nachfolgend als „Pulver 1“ bezeichnet) enthielt feineres Pulver als Pulvermischung 2 (nachfolgend als „Pulver 2“ bezeichnet), um den Partikelgrößeneinfluss auf den Sinterprozess zu untersuchen.

4.1.1 Ausgangspulver für Pulvermischung 1

Abbildung 4.1 zeigt die REM-Bilder der Ausgangspulver für die Pulvermischung 1.

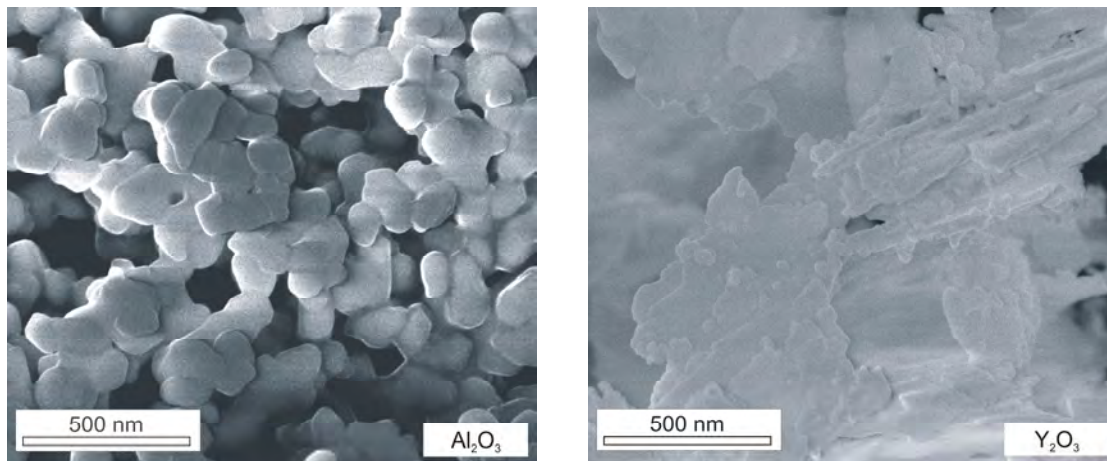


Abbildung 4.1: Mikroskopische Aufnahmen der kommerziell erhältlichen Ausgangspulver für das Pulver 1 (FESEM, SE, bedampft)

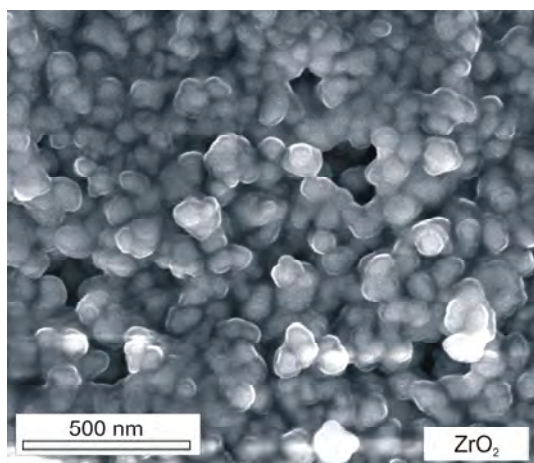


Abbildung 4.1, Fortsetzung: Mikroskopische Aufnahmen der kommerziell erhältlichen Ausgangspulver für das Pulver 1 (FESEM, SE, bedampft)

In Tabelle 4.1 sind die physikalischen Eigenschaften der kommerziell erhältlichen kristallinen Ausgangspulver für das Pulver 1 ersichtlich. Die Ausgangspulver wurden von folgenden Firmen bezogen:

Al_2O_3 : Firma Taimei Chemicals Co., Ltd. Nagano, Japan

Y_2O_3 : Firma Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokyo, Japan

ZrO_2 : Firma Tosoh Corporation, Tokyo, Japan

Tabelle 4.1: Charakterisierung der kommerziell erhältlichen Ausgangspulver für das Pulver 1

Parameter \ Substanz	Al_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2 (3 mol% Y_2O_3)
Reinheit (%)	99,99	>99,99	>99,99
D_{50} Partikelgröße (μm)	0,2	0,1	0,1
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	11,8	38,4	14,7

Aufgrund der Feinheit der Pulver war eine Bestimmung der Partikelgröße mittels des verwendeten Lasergranulometers (Typ LS 230, siehe Kapitel 4.3) nicht möglich. Die Herstellerangaben wurden über mikroskopische Aufnahmen der Pulver überprüft.

4.1.2 Ausgangspulver für Pulvermischung 2

Abbildung 4.2 zeigt die REM-Bilder der Ausgangspulver für die Pulvermischung 2.

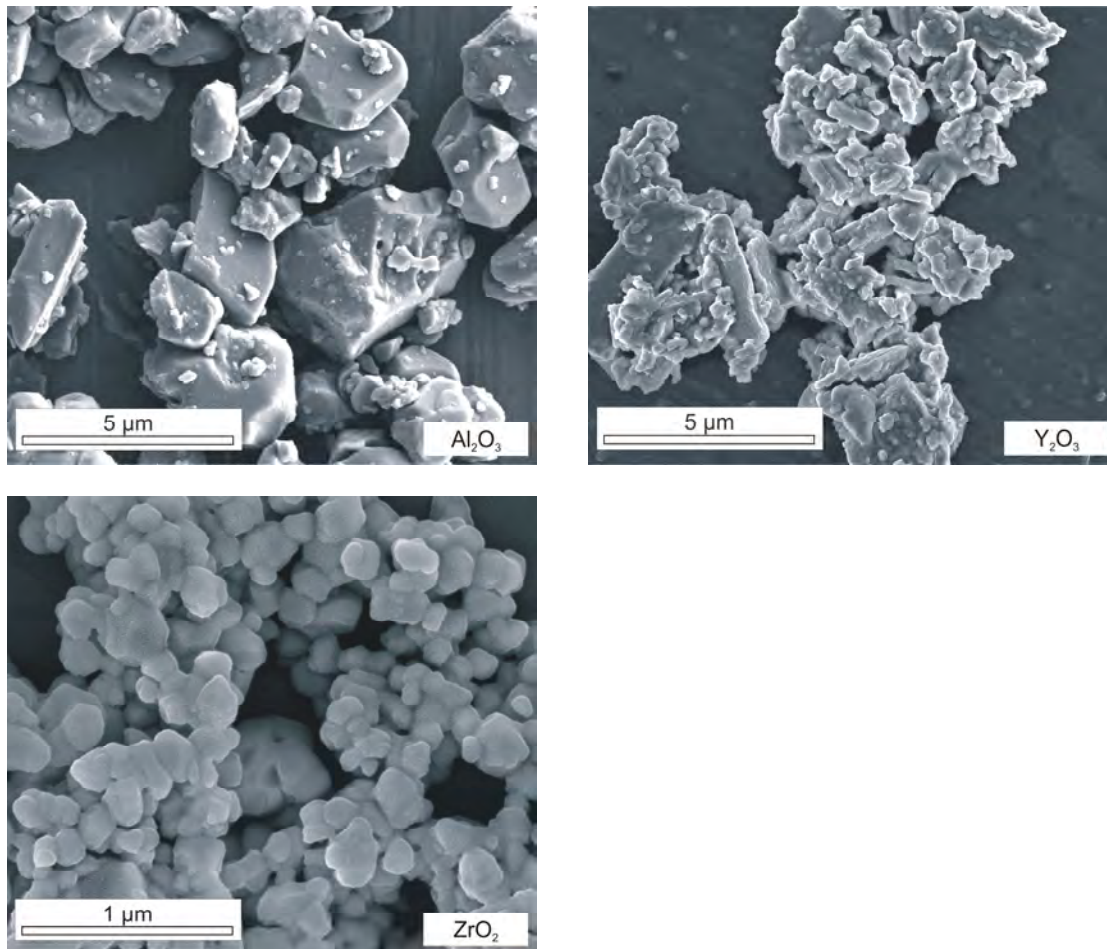


Abbildung 4.2: Mikroskopische Aufnahmen der kommerziell erhältlichen Ausgangspulver für das Pulver 2 (FESEM, SE, bedampft)

Abbildung 4.3 zeigt die Partikelgrößenverteilung und die Summenkurve der drei Ausgangspulver.

Die drei Ausgangspulver zeigen eine bimodale Größenverteilung und besitzen ein Maximum bei 0,2 bis 0,4 µm und bei 2,4 bis 2,7 µm. Die sich ergebenden D₅₀-Werte sowie die Reinheit und die spezifische Oberfläche sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

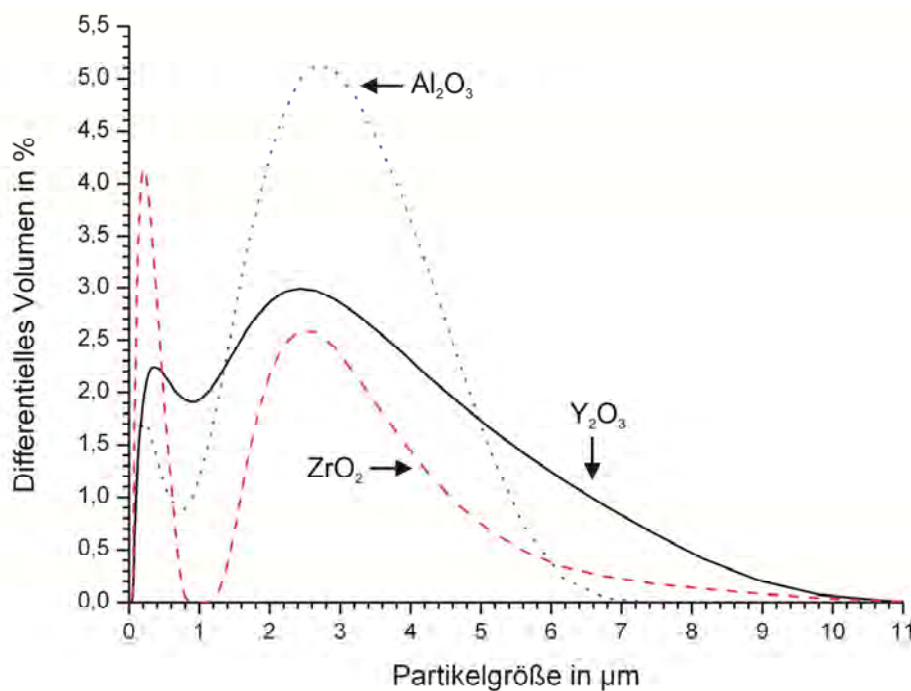


Abbildung 4.3: Partikelgrößenverteilung der kommerziell erhältlichen Ausgangspulver für Pulver 2 (Lasergranulometer)

Die Ausgangspulver wurden von folgenden Firmen bezogen:

Al_2O_3 : Firma Nabaltec AG, Schwandorf, Deutschland

Y_2O_3 : Firma Treibacher Industrie AG, Althofen, Österreich

ZrO_2 : Firma Treibacher Industrie AG, Althofen, Österreich

Tabelle 4.2: Charakterisierung der kommerziell erhältlichen Ausgangspulver für Pulver 2

Parameter \ Substanz	Al_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2
Reinheit (%)	99,70	99,99	99,95
D_{50} Partikelgröße (μm)	1,8	1,1	0,3
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	1,80	9,00	4,90

4.1.3 Aufbereitung der Ausgangspulver

Die drei Komponenten wurden entsprechend ihres stöchiometrischen Verhältnisses abgewogen und in einer PET-Flasche mit ZrO_2 -Mahlkugeln für 24 Stunden auf einer Rollerbank in Ethanol homogenisiert. Das für Pulver 1 verwendete ZrO_2 lag in granulierter und mit 3 mol% Y_2O_3 stabilisierter Form vor. Dieser bereits enthaltene Anteil an Y_2O_3 wurde bei der Berechnung der Ausgangsmischung beachtet. Aufgrund der Granulate wurde das ZrO_2 separat für 24 Stunden auf der Rollerbank aufgemahlen, bevor die anderen Pulver hinzugefügt wurden.

Das Ethanol wurde nach der Mischzeit mittels eines Magnetrührers und einer Heizplatte abgedampft. Die Pulvermischung wurde bei 120°C in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurden die sich gebildeten Agglomerate mittels eines Mörsers zerstört und durch ein Sieb der Maschenweite $125\ \mu\text{m}$ gesiebt. Dieser Vorgang wurde durchgeführt, bis nur noch die Fraktion $< 125\ \mu\text{m}$ vorlag.

Über den Laserfusing-Prozess wurde das Pulver 2 zu Mikrokugeln umgeschmolzen, welche für die nachfolgenden Untersuchungen ebenso als Ausgangsmaterial eingesetzt wurden. Zusätzlich wurde ein Teil des Pulvers 2 vor dem Laserfusen bei 1500°C für vier Stunden kalziniert. Während des Kalzinierungsvorgangs bildeten sich sowohl $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) als auch Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 (YSZ).

Für die durchzuführenden Experimente standen somit folgende Ausgangsmaterialien zur Verfügung:

- 1) Pulver 1
- 2) Pulver 2
 - a. Unkalziniert (Pulver 2 unk.)
 - b. Kalziniert (Pulver 2 k.)
- 3) Mikrokugeln

4.2 Thermische Prozesse

Die Ausgangsmaterialien wurden über Laserfusen (lediglich Pulver 2), konventionelles Sintern, Heißpressen und Spark Plasma Sintern verarbeitet. In Tabelle 4.3 ist dargestellt, für welche Prozesse welche Ausgangsmaterialien verwendet wurden.

Tabelle 4.3: Einsatz der Ausgangsmaterialien bei den Prozessen

Prozess \ Material	Pulver 1	Pulver 2		Mikrokugeln
		Unk.	K.	
Laserfusen	-	•	•	-
Sintern	•	•	-	•
Heißpressen	•	-	-	•
Spark Plasma Sintern	-	-	-	•

Die Sinter- und Heißpresseexperimente von Pulver 1 und den Mikrokugeln wurden am „Department of Materials Science and Engineering“ der Pennsylvania State University (Pennsylvania, USA) unter der Leitung von *Dr. Gary L. Messing* durchgeführt.

4.2.1 Herstellung der Mikrokugeln über den Laserprozess

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein Laserprozess entwickelt (nachfolgend als „Laserfusen“ bezeichnet), mit dem keramische Pulver aufgeschmolzen und aufgrund extrem hoher Abkühlraten beim Austrag aus dem Laserstrahl amorph erstarrt werden konnten. Der für die Versuche eingesetzte Laser ist ein CO₂-Laser (TruFlow 5000, Trumpf, Ditzingen, Deutschland) mit einer maximalen Leistung von 5000 Watt. Dieser Laser gehört zu dem Typ der Gaslaser und arbeitet mit einer Wellenlänge von 10,6 µm im

infraroten Bereich. Für die Versuche wurde der Rohstrahl mit einem Ringprofil und einem Durchmesser von ca. 20 mm eingesetzt.

Charakteristisch für ein Ringprofil ist der Anstieg der Laserleistung bis zu einem Maximum, gefolgt von einem Abfall der Laserleistung bis zu einem Leistungsminimum, bzw. einer Leistung von Null, in der Mitte des Profils (siehe [95]).

Für den Prozess musste ein Weg gefunden werden, die Pulver mit einer geeigneten Förderrate kontrolliert in den Laserstrahl zu führen, ausreichend Zeit und Energie zum Aufschmelzen bereitzustellen und anschließend das laserbehandelte Material wieder aus dem Laserstrahl auszutragen.

Abbildung 4.4 zeigt das schematische Prinzip des Laserprozesses.

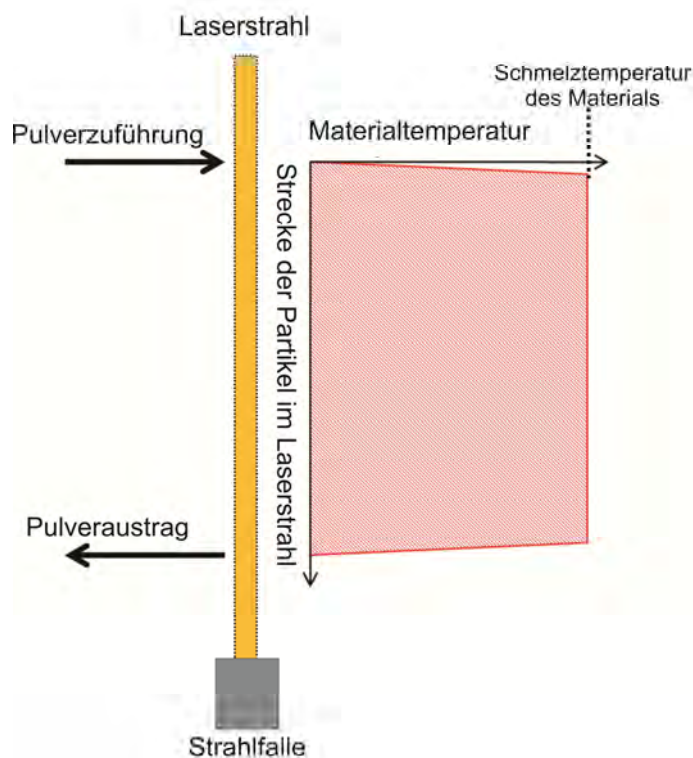


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Laserprozesses

Durch die Absorption der Laserenergie bei Eintritt in den Laserstrahl schmolzen die Pulverpartikel auf, wobei die Umformung zu Mikrokugeln erfolgte. Bei Austrag aus dem Laserstrahl wurden die Mikrokugeln abgeschreckt. Dabei führten sowohl das scharf begrenzte Temperaturprofil des Laserstrahls und das

kleine Probenvolumen zu hohen Abkühlraten. Eine detaillierte Darstellung des Laserprozesses findet sich in Kapitel 5.1.1.

Für die Herstellung der Mikrokugeln sollte die Leistung gewählt werden, bei der der maximale Anteil an amorphen Mikrokugeln erhalten werden konnte. Daher wurden zu Beginn der Versuche die Leistungsstufen des Lasers in 20 %-Schritten bis zur maximalen Leistung von 100 % (5000 W) durchfahren. Dieser Test wurde an dem unkalzinierten Pulver 2 durchgeführt. Nach der Ermittlung der für die Herstellung optimalen Leistung wurden aus beiden Ausgangsmaterialien Mikrokugeln hergestellt. Diese wurden anschließend für eine Stunde mittels Ultraschall in Ethanol gereinigt und im Trockenschrank getrocknet.

4.2.2 Herstellung der Keramik über Sintern

Das Sintern der Pulver 1 und 2 erfolgte in einem Kammerofen. Durch uniaxiales Pressen unter einem Druck von 4 MPa gefolgt von isostatischem Pressen bei 200 MPa wurden Grünkörper mit einem Durchmesser von 14 mm und einer Höhe von 5 mm hergestellt. Die Gründichte der Proben lag bei ca. 50 %.

Tabelle 4.4: Sinterparameter der Pulver 1 und 2

Parameter \ Material	Pulver 1	Pulver 2
Heizrate (K/min)	10 ↑ bis 1000 °C, 5 ↑ bis zur Sintertemperatur, 10 ↓	10 ↑ bis 1000 °C, 5 ↑ bis zur Sintertemperatur, 10 ↓
Sintertemperatur (°C)	1400 – 1500 / 1650	1500 – 1700
Haltezeit (h)	1 – 96 / 48	1 – 16

↑ = Aufheizrate, ↓ = Abkühlrate

4.2.3 Herstellung der Keramik über Heißpressen

Die Heißpressversuche wurden in einer Presse mit einem Graphitofen durchgeführt (Elatec J5070888). Das Heißpressen erfolgte in Graphitformen unter Vakuum. Im Falle des Pulvers 1 wurde eine Graphitform mit einem Durchmesser von 2 cm eingesetzt. Die Schüttdichte des Materials betrug ca. 20 %. 10 Minuten vor Erreichen der maximalen Sintertemperatur wurde der maximale Sinterdruck erreicht. Da von den Mikrokugeln nur eine begrenzte Menge an Material zur Verfügung stand, wurde eine Graphitform mit einem Durchmesser von 1 cm eingesetzt. Die Schüttdichte der Mikrokugeln betrug 50 %. Der maximale Sinterdruck wurde ab einer Temperatur von 800 °C auf die Probe aufgebracht.

Tabelle 4.5: Heißpressparameter des Pulvers 1 und der Mikrokugeln

Parameter \ Material	Pulver 1	Mikrokugeln
Heizrate (K/min)	10 ↑, 10 ↓	10 ↑, 10 ↓
Sintertemperatur (°C)	1300 – 1400	850 - 1600
Haltezeit (h)	0,5 – 4	1
Sinterdruck (MPa)	18	18

↑ = Aufheizrate, ↓ = Abkühlrate

4.2.4 Herstellen der Keramik über Spark Plasma Sintern (SPS)

Zusätzlich zu den Sinter- und Heißpressversuchen wurden die Mikrokugeln über das Spark Plasma Sintern verpresst. Die Spark Plasma Sinteranlage besitzt eine Graphitauskleidung (FCT Systeme GmbH Type HP D). Für die Versuche wurde eine Graphitform verwendet. Die Schüttdichte der Mikrokugeln lag bei 50 %.

Tabelle 4.6: Spark-Plasma-Sinterparameter des Pulvers 1 und der Mikrokugeln

Parameter \ Material	Material	Mikrokugeln
Heizrate	(K/min)	100 ↑, 100 ↓
Sintertemperatur	(°C)	900 / 1600
Haltezeit	(h)	0,50 / 0,33
Sinterdruck	(MPa)	34

↑ = Aufheizrate, ↓ = Abkühlrate

Mittels des Spark Plasma Sinterns konnten deutlich höhere Heizraten als beim konventionellen Heißpressen erreicht werden.

4.3 Analysemethoden

Für die Charakterisierung der Pulver 1 und 2, der Mikrokugeln sowie der keramischen Probekörper wurden die im Folgenden beschriebenen Methoden eingesetzt. Tabelle 4.9 gibt an, an welcher Stelle die Methoden verwendet wurden.

Lasergranulometer

→ Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und des D_{50} -Wertes

Gerätetyp: LS 230, Small Volume Module

Firma: Beckman Coulter Inc., Krefeld, Deutschland

BET-Methode

→ Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Gerätetyp: Area meter

Firma: Ströhlein Instruments, Deutschland

Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

→ Bestimmung der kristallinen Phasen, der Phasenzusammensetzung sowie der amorphen Anteile

Gerätetyp: Diffraktometer Siemens D 5000 Kristalloflex

Firma: Siemens, Deutschland

Strahlung: Cu-K α

Schrittgröße: 0,02°

Messzeit: 1,5 Sekunden

Auswertesoftware:

- Crystallographica Search-Match (Vers. 2.1.1.1; Oxford Cryosystems, Long Hanborough, United Kingdom)
- Rietveld-Software Topas (Vers. 4.2, Bruker-AXS, Karlsruhe, Deutschland)

Strukturdaten (entnommen aus der Datenbank ICDD / PDF 2):

- Al₂O₃: 46-1212
- Y₂O₃: 41-1105
- ZrO₂: 37-1484
- Y₃Al₅O₁₂: 33-40
- Y-ZrO₂: 77-2115
- ZnO: 36-1451

Für die Bestimmung der amorphen Anteile wurde ZnO als Referenzmaterial eingesetzt [96]. Kristalle, die für die Röntgenbeugung geeignet sind, besitzen in ihrem Kristallvolumen ca. 10^{15} Elementarzellen. Es sind 10^{15} Gitterpunkte enthalten, was zu der Messung scharfer Reflexe führt. Partikelgrößen im nm-Bereich haben eine deutlich geringere Anzahl an Gitterpunkten, so dass verbreiterte Reflexe gemessen werden [97]. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Bestimmungsmethode der amorphen Anteile gelten die Teilchen als amorph, die Reflexe mit einer Halbwertsbreite $> 5^\circ/2\theta$ zeigen. Die Messgenauigkeit der Rietveld-Methode und der Bestimmung der amorphen Anteile wurde durch eigene Mischungen überprüft.

Für die Überprüfung der Rietveld-Methode wurden die Ausgangsmaterialien des Pulvers 2 im stöchiometrischen Verhältnis vermischt und mittels XRD überprüft (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Eingewogene und nach Rietveld berechnete Zusammensetzung des Pulvers 2

	Eingewogene Zusammensetzung	Berechnete Zusammensetzung nach Rietveld
Al ₂ O ₃ (Gew. %)	52,7	55,2
Y ₂ O ₃ (Gew. %)	18,6	17,2
ZrO ₂ (Gew. %)	28,7	27,6

Der Vergleich zwischen der eingewogenen und der berechneten Zusammensetzung weist eine gute Übereinstimmung auf. Eine Messgenauigkeit von ± 3 % ist gewährleistet.

Für die Überprüfung der Bestimmung des amorphen Anteils wurden zwei Mischungen bestehend aus Pulver 2 und einem amorphen Glaspulver hergestellt. Die erste Mischung bestand aus 50 Gew. % Pulver 2 und 50 Gew. % Glaspulver, die zweite Mischung bestand aus 20 Gew. % Pulver 2 und 80 Gew. % Glaspulver. Mittels der XRD-Methode wurde der amorphe Anteil der beiden Mischungen überprüft (siehe Tabelle 4.8).

Tabelle 4.8: Eingewogener und gemessener amorpher Anteil der Pulvermischungen

	Eingewogener amorpher Anteil	Gemessene amorpher Anteil
Mischung 1 (%)	50,0	53,0
Mischung 2 (%)	80,0	79,4

Eine Messgenauigkeit auf ± 3 % ist auch hier gewährleistet.

Elektronenstrahl-Mikroanalyse (EMSA)

→ Elementanalyse der Mikrokugeln

Gerätetyp: Cameca SX 100

Firma: Firma Cameca, Gennevilliers Cedex, Frankreich

Die Analyse der Elemente erfolgt über die wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (WDX).

Dynamische Differenzkalometrie (DSC)

→ Bestimmung des Kristallisationsverhaltens

Gerätetyp: DSC 404

Firma: Netzsch Thermische Analyse, Selb, Deutschland

Heizrate: 10 K/min bis zu 1400 °C, freies Abkühlen

Auf der Basis der DSC-Analyse wurden einzelne Mikrokugeln gegläht (Aufheizrate 10 K/min, freies Abkühlen), um die Entwicklung der Kristallisation zu beobachten. Die so behandelten Mikrokugeln wurden anschließend erneut poliert und mittels FESEM untersucht.

Thermisch-mechanische Analyse (TMA)

→ Bestimmung des Sinterverhaltens

Gerätetyp: TMA-50

Firma: Shimadzu, Kyoto, Japan

Die Proben wurden in einer Pressform mit einem Durchmesser von 6,35 mm mit 4 MPa uniaxial vorverdichtet und unter einem Druck von 200 MPa kaltisostatisch nachverdichtet. Im Falle der Mikrokugeln wurden diese im Vorfeld mittels eines Mörsers zerkleinert, um die Verpressbarkeit zu ermöglichen. Die Dichte der Grünkörper betrug ca. 50 %. Die Messung erfolgte bis zu einer Temperatur von 1400 °C mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 K/min.

Binokular

→ Bestimmung der Morphologie der Mikrokugeln

Rasterelektronenmikroskopie (FESEM) mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB)

→ Bestimmung der Morphologie der Ausgangsmaterialien sowie der Mikrostrukturen

Gerätetyp: Helios NanoLab 600

Firma: Firma FEI, Eindhoven, Niederlande

Die Ausgangspulver sowie die angeschliffenen und polierten Mikrokugeln und keramischen Formkörper wurden mit Kohlenstoff bedampft, um Aufladungseffekte bei der Betrachtung der Materialien zu vermeiden.

Im Falle der keramischen Formkörper erfolgte vor dem Bedampfen ein thermisches Ätzen bei 100 °C unterhalb der Sintertemperatur für 15 Minuten, um die Korngrenzen sichtbar zu machen. Des Weiteren wurden mit Hilfe des fokussierten Ionenstrahls (FIB) Schnitte in einigen Mikrokugeln erzeugt.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden im SE-Mode (Sekundärelektronen-Mode), BSE-Mode (Rückstreuelektronen-Mode) oder im STEM-Mode (rasterelektronenmikroskopischer Transmission-Mode) getätigt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

→ Bestimmung des kristallinen Charakters der Mikrokugeln

Mit Hilfe des FIB wurden aus den Kugeln Lamellen mit einer Länge von ca. 5 µm und einer Höhe von ca. 3 µm geschnitten. Diese wurden auf ca. 50 nm Dicke gedünnt, um eine Durchstrahlung mit dem Elektronenstrahl zu ermöglichen.

Die Untersuchungen am TEM wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) Berlin mit freundlicher Unterstützung von *Herrn Dr. Österle* und *Frau Dr. Dörfel* durchgeführt.

Gerätetyp: JEM 4000FX bzw. JEM 2200FS

Firma: Firma JEOL Ltd., Tokyo, Japan

Mittels des JEM 4000FX wurden Bilder sowie Beugungsmuster erstellt. Das JEM 2200FS wurde zur Bildaufnahme sowie zur chemischen Analyse der Lamellen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) eingesetzt.

Archimedes-Methode

→ Bestimmung der Dichte der keramischen Körper

ASTM C 830-00 (2006)

Lineares Intercept-Verfahren

→ Bestimmung der Korngröße

ASTM E112-96 (2004)

Vickers-Methode

→ Bestimmung der Härte und der Risszähigkeit der keramischen Proben

Gerätetyp: Model V-100-C1

Firma: Leco, Tokyo, Japan

Die Härte und die Risszähigkeit wurden an polierten Proben bestimmt. Für die Erzeugung der Vickers-Eindrücke wurde im Falle der Härte eine Kraft von 2,9 N und im Falle der Risszähigkeit eine Kraft von 9,8 N eingesetzt. Mindestens 10 gültige Eindrücke wurden für die Berechnung verwendet.

4-Punkt-Biegemethode

→ Bestimmung der Festigkeit und der Risszähigkeit

Gerätetyp: Model 4202

Firma: Firma Instron, Grove City, USA

Eine Probe mit einem Durchmesser von 38 mm wurde durch uniaxiales Vorverdichten bei 4 MPa und kaltisostatisches Nachverdichten bei 200 MPa hergestellt. Die gesinterte Probe wurde an einer Seite begradigt und auf 1 µm poliert. Die gegenüberliegende Seite wurde geschliffen, um eine Probenhöhe von 1,5 mm zu erreichen. Nach dem Polieren wurden aus der Probenmitte Prüfstäbe mit den Dimensionen 1,5 mm x 2 mm x 25 mm gefertigt. Die Ecken der Prüfstäbe wurden abgerundet, um den Kanteneinfluss zu reduzieren. Mittels des Vickers-Indentors wurden bei den Kräften von 4,9 N, 9,8 N und 19,6 N Eindrücke erzeugt. Ein Tropfen Öl wurde in die Risse pipettiert um ein weiteres langsames Risswachstum zu vermeiden. Die 4-Punkt-Biegefestigkeit wurde ermittelt, indem die Biegebruchstäbe mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/min

bei einer Kraft von 1 kN belastet wurden. Die äußeren und inneren Stützbalken hatten einen Abstand von 20 und 10 mm.

Zusammenfassung der Analysemethoden

In Tabelle 4.9 sind die verwendeten Analysemethoden in Abhängigkeit von den verwendeten Proben aufgelistet.

Tabelle 4.9: Einsatz der Analysemethoden

Methode \ Material	Pulver 1	Pulver 2	Mikrokugeln	Keramische Proben
Lasergranulometer	•	•	•	-
BET	•	•	-	-
XRD	•	•	•	•
EMSA	-	-	•	-
DSC	-	•	•	-
TMA	•	•	•	-
Binokular	-	-	•	-
FESEM	•	•	•	•
TEM	-	-	•	
Archimedes	-	-	-	•
Lineares Intercept-Verfahren	-	-	-	•
Vickers-Methode	-	-	-	•
4-Punkt-Biegemethode	-	-	-	•

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Herstellung und Charakterisierung der Mikrokugeln

Die in Kapitel 4.1.2 beschriebene Pulvermischung² wird mittels eines Laserprozesses zu amorphen Mikrokugeln umgeschmolzen. Es soll hierbei untersucht werden, welchen Einfluss der Laserprozess im Vergleich zu dem Flamsprüh-Prozess auf die resultierenden Mikrokugeln hat. Das Kristallisationsverhalten des eutektischen Systems ist von Interesse, um neue Erkenntnisse hinsichtlich der Gefügeentwicklung eines keramischen Systems aus dem amorphen Zustand heraus zu gewinnen.

5.1.1 Laserprozessentwicklung

Bei den Wechselwirkungen, die zwischen Licht und Materie auftreten können, handelt es sich um Transmission, Reflexion und Absorption [95]. Für den Schmelzvorgang gewünscht ist die Absorption, da bei dieser Wechselwirkung die auf die Materie einwirkende Energie in Wärme umgewandelt wird und somit zum Aufschmelzen führen kann. Bei der Wahl des Lasers ist es daher wichtig, dass dessen Wellenlänge von dem verwendeten Material möglichst gut absorbiert wird. In dieser Arbeit wurde für den Laserprozess ein CO₂-Laser mit einer maximalen Leistung von 5000 W und einer Wellenlänge von 10,6 µm eingesetzt. Der Absorptionsgrad von Oxidkeramiken beträgt bei der Wellenlänge des CO₂-Lasers ca. 75 bis 95 % [21].

Für die Versuche wurden Glasrohre mit Durchmessern D von 22 bis 40 mm zur Führung des Pulvers im Laserstrahl verwendet (siehe Abbildung 5.1). Das Pulver wurde mittels eines Fluidisierers (Eigenbau) über eine an das Glasrohr angebrachte Pulverzuführung in den Laserprozess eingebracht.

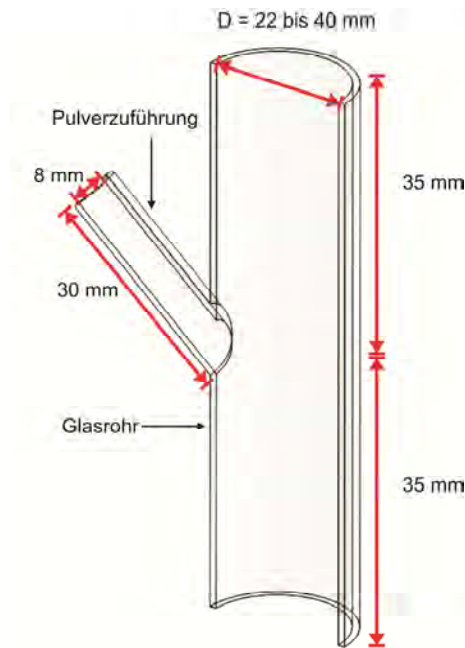


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Testglasrohre für den Laserprozess

Der Durchmesser des Laserstrahls beträgt 20 mm, so dass je nach Glasrohr ein Abstand zwischen der Rohrwand und dem Laserstrahl von einem und zehn mm vorlag. Bei dem Glasrohr mit einem Durchmesser von 22 mm war die entstehende Wärme in der Reaktionszone des Laserstrahls mit dem Pulver so groß war, dass das Glasrohr aufgrund entstehender thermischer Spannungen nach weniger als 10 Versuchen Risse bekam. Erst bei dem Glasrohr mit einem Durchmesser von 40 mm konnte die Rissbildung verhindert werden. Der größere Durchmesser führte jedoch dazu, dass aufgrund des Abstands von zehn mm zwischen dem Glasrohr und dem Laserstrahl Pulver unbehandelt aus dem Prozess ausgetragen wurde. Durch das Einbringen einer Verengung (siehe Abbildung 5.2) wurden die Strömungsverhältnisse während des Prozesses optimiert, so dass der Anteil an unbehandeltem Material gesenkt werden konnte. Die Verengung wurde aus einer feinkörnigen Gießmasse mit dem Hauptbestandteil Al_2O_3 hergestellt (Ceramacast 575 N, Firma KAGER GmbH, Dietzenbach, Deutschland). Der Innendurchmesser der Verengung beträgt 22 mm.

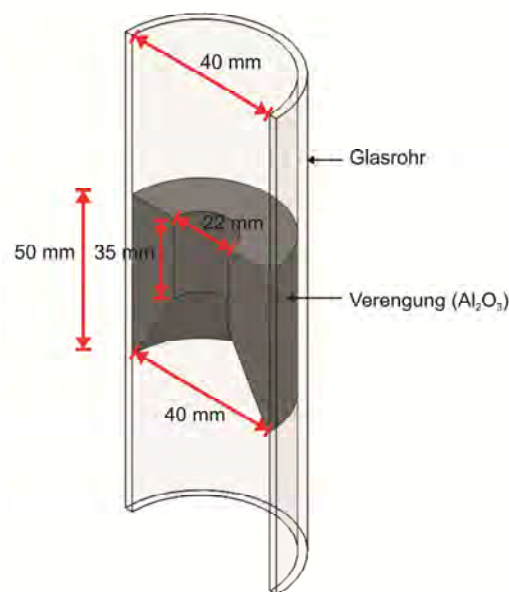


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Verengung für den Laserprozess

Durch die Wärmeentwicklung in der Prozesszone entstand ein Kamineffekt, der dazu führte, dass ein Teil des Pulvers bei Eintritt in den Laserstrahl der Thermik folgte und am oberen Ende des Glasrohres ausgetragen wurde. Zur Unterstützung dieses Effektes wurden an dem Glasrohr Luftdüsen angebracht, die einen zusätzlichen Luftstrom nach oben bedingten. Partikel mit Durchmessern oberhalb einer kritischen Größe konnten dem Luftstrom nicht folgen und wurden am unteren Ende des Glasrohres ausgetragen.

An beiden Enden des Glasrohres wurden Düsen angebracht, um das sich im Laserstrahl befindliche Material per Luftdruck aus dem Strahl heraus in Auffangboxen zu treiben. Die Energie des Laserstrahls wurde am Boden von einer Strahlfalle absorbiert. Die Strecke betrug ausgehend von der Pulverzuführung sowohl nach oben als auch nach unten 35 cm. Abbildung 5.3 zeigt das Schema des Versuchsaufbaus.

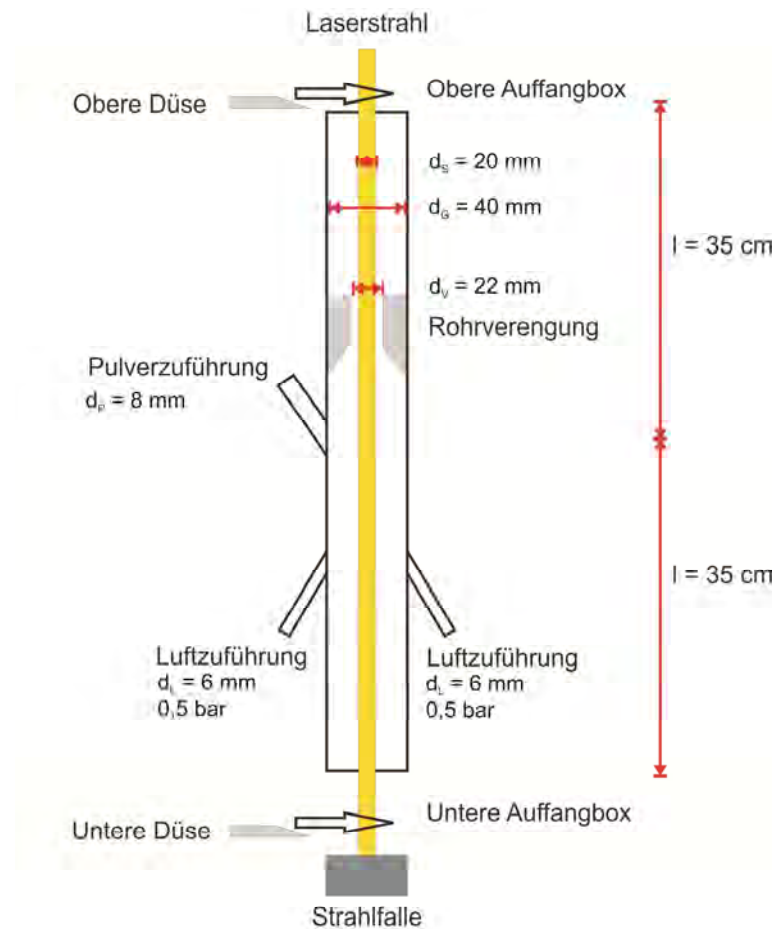


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

d_s = Durchmesser des Laserstrahls
 d_v = Durchmesser der Verengung
 d_L = Durchmesser der Luftzuführung

d_G = Durchmesser des Glasrohres
 d_p = Durchmesser der Pulverzufuhr

5.1.2 Vorversuche mit dem Testmaterial SiO_2

Für die Vorversuche wurde als Testmaterial nanoskaliges amorphes SiO_2 eingesetzt. Das SiO_2 -Pulver wurde hinsichtlich der mittleren Partikelgröße mittels eines Ultraschallspektrometers (DT1200) untersucht. Nach dieser Untersuchungsmethode ergab sich ein D_{50} -Wert von ca. 36 nm (siehe Abbildung 5.4).

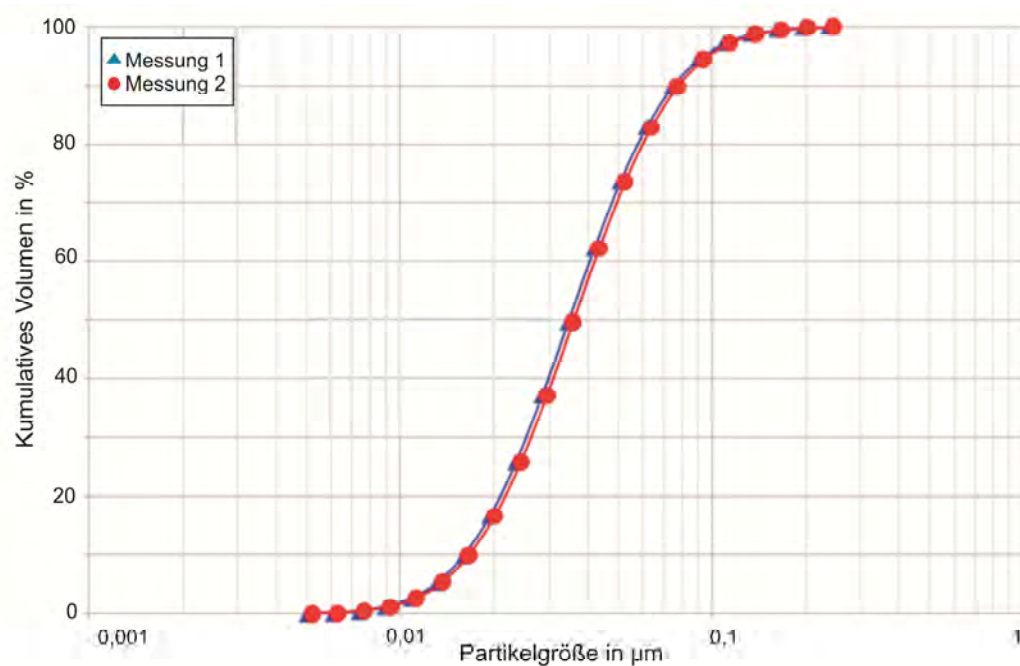


Abbildung 5.4: Partikelgrößenverteilung des Testmaterials SiO_2

Da SiO_2 ein guter Glasbildner ist, erschien dieses Material als geeignet, um die prinzipielle Funktion des Laserprozesses zu testen.

Nach dem Fusen lagen transparente Mikrokugeln mit einem Durchmesser von ca. 100 bis 200 µm vor (siehe Abbildung 5.5).

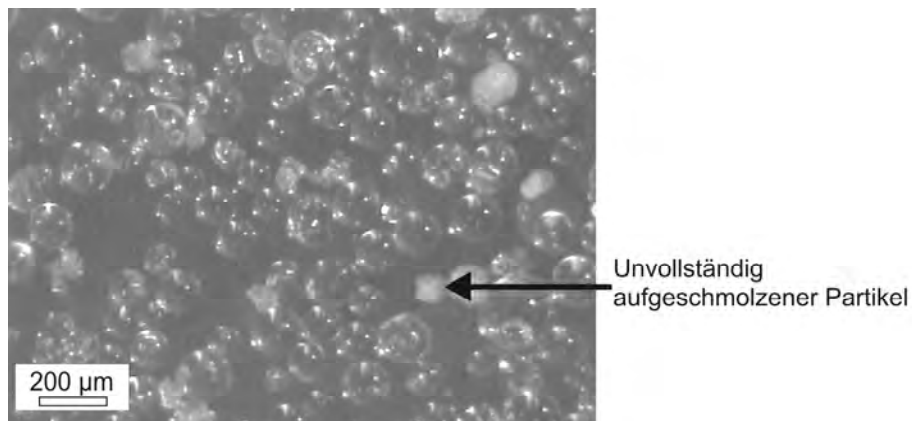


Abbildung 5.5: Mikrokugeln aus SiO_2 nach der Laserbehandlung

Die Mikrokugeln besitzen einen deutlich größeren Durchmesser als das nanoskalige Ausgangspulver. Während des Transports des SiO_2 in den

Laserprozess bilden sich aus dem nanoskaligen Pulver Agglomerate, die aufgrund der Laserenergie aufgeschmolzen werden. Die geschmolzenen Agglomerattropfen sammeln weitere Pulverpartikel auf und schmelzen diese mit auf, wodurch sich Mikrokugeln mit einer Größe von ca. 100 bis 200 μm bilden. Wie in Abbildung 5.5 zu sehen ist, befinden sich neben den Mikrokugeln einige Partikel, die nicht vollständig aufgeschmolzen wurden und demnach nicht in Kugelform vorliegen. Deren Anteil wird auf ca. 1 % abgeschätzt.

Die Röntgenbeugungsanalyse der Mikrokugeln ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die in dem Diagramm ersichtlichen kristallinen Peaks stammten von dem Referenzmaterial ZnO, welches zur Bestimmung des amorphen Charakters eingesetzt wurde. Abgesehen diesen Peaks sind keine scharfen kristallinen Reflexe erkennbar sind. Es zeigt sich jedoch um 20 ° ein amorpher Buckel.

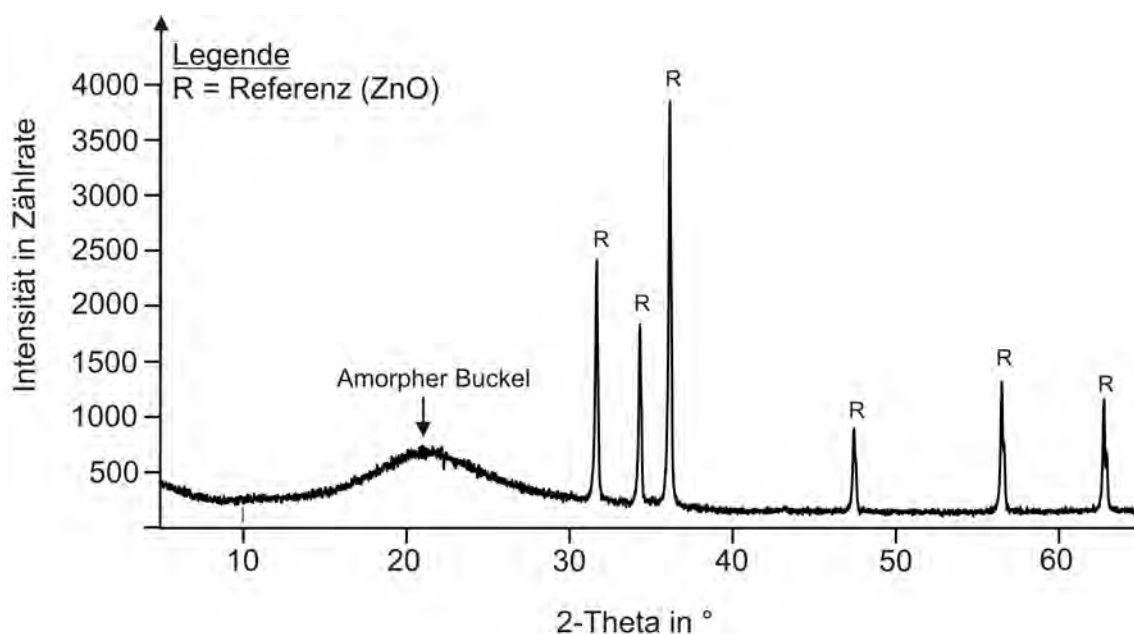


Abbildung 5.6: Röntgenbeugungsdiagramm des Testmaterials SiO_2

Die Abkühlrate des Prozesses war demnach hoch genug, um eine Kristallisation des SiO_2 in den aufgeschmolzenen Mikrokugeln zu verhindern. Da auch das Ausgangsmaterial amorph war, besitzen die nicht aufgeschmolzenen Partikel keine kristallinen Reflexe. Anhand des Testmaterials konnte gezeigt werden, dass die Herstellung amorpher

Mikrokugeln über den Laserprozess möglich ist. Nach diesem Ergebnis begannen die Arbeiten mit der ternären eutektischen Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (nachfolgend als „AYZ“ bezeichnet).

5.1.3 Anpassung des Laserprozesses auf das Material AYZ

Aufgrund der unterschiedlichen Fördereigenschaften des nanoskaligen SiO_2 und des mikroskaligen AYZ wurde für die weiteren Versuche als Fördermittel eine Vibrationsrinne anstelle des Fluidisierers eingesetzt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.7 dargestellt. In dem Glasrohr befindet sich das Pulver während der Laserbearbeitung.

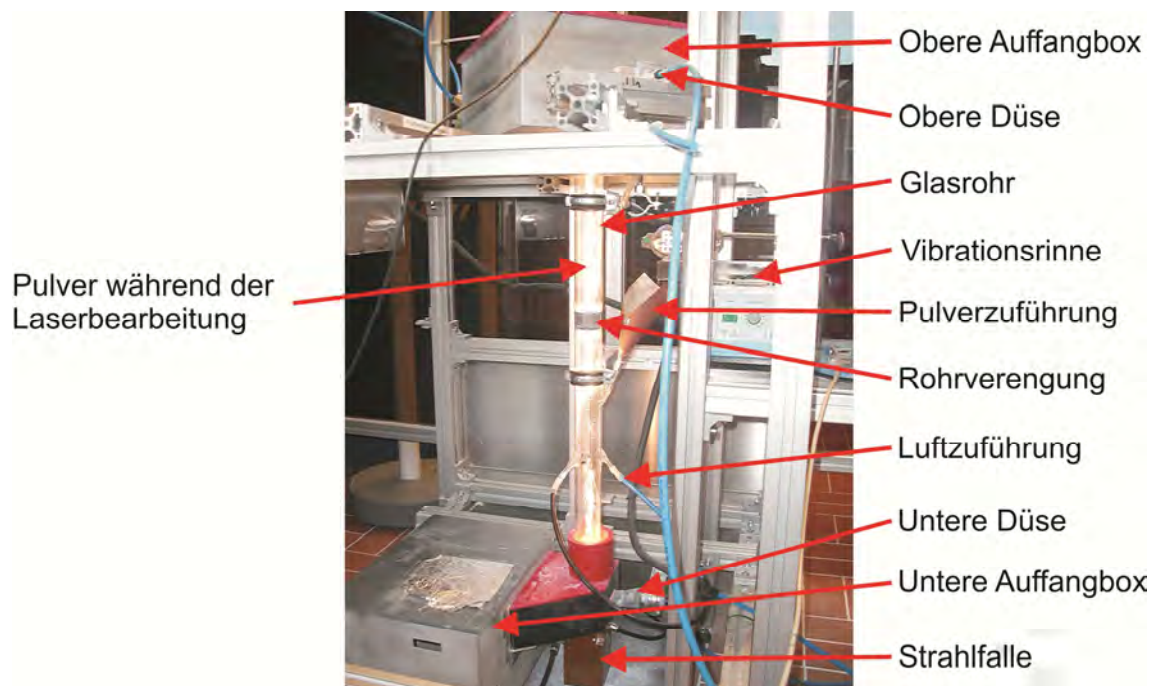


Abbildung 5.7: Versuchsaufbau des Laserprozesses

Bei Eintritt des Materials in den Laserstrahl wird es durch Absorption der Laserenergie bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt. Die Energie, die zum Aufschmelzen eines Materials benötigt wird, kann nach Gleichung 5.1 berechnet werden.

Gleichung 5.1: Berechnung der Schmelzenthalpie H_T^0 [1]

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^{T_U} C_p dT + \Delta H_{T_U}^0 + \int_{T_U}^T C_p dT$$

H_{298}^0 = Bildungsenthalpie

$\Delta H_{T_U}^0$ = Umwandlungsenthalpie

C_p = Molwärme

T_U = Umwandlungstemperatur

T = Maximaltemperatur

Da die thermodynamischen Daten für das ternäre eutektische System AYZ nicht vorliegen, wird die Berechnung für Al_2O_3 durchgeführt. Berechnet man die notwendige Energie für ein Aufheizen des Al_2O_3 von Raumtemperatur bis knapp über den Schmelzpunkt (2100 °C), so ergibt sich eine Energie von etwa 3700 J/g. Da lediglich das Aufheizen des Materials betrachtet wird, wird die Bildungsenthalpie nicht mit einberechnet. Die Überprüfung der Berechnung mit Hilfe der Software FactSage 6 ergab einen identischen Wert.

Anhand folgender Annahmen wurde die Zeitdauer abgeschätzt, die die Partikel im Laserstrahl verbleiben müssen, um in die Schmelzphase zu gelangen:

- 1) Die Wärmeleitung innerhalb der Kugeln wurde vernachlässigt.
- 2) Die Energie des Laserstrahls wurde als konstant über den gesamten Strahldurchmesser von 20 mm angesehen. Damit ergibt sich bei der maximalen Laserleistung von 5000 W eine Leistungsdichte von ca. 1591 W/cm².
- 3) Die aufzuschmelzenden Partikel wurden als Kugeln mit einem Durchmesser von 100 µm und einem Volumen von $5,23 \cdot 10^{-7}$ cm³ betrachtet. Über die Dichte des Al_2O_3 von 3,99 g/cm³ ergibt sich eine aufzuschmelzende Masse von $2,1 \cdot 10^{-6}$ g. Die projizierte Fläche der Kugeln beträgt $7,8 \cdot 10^{-5}$ cm².
- 4) Da eine Wärmemenge von 3700 J/g Al_2O_3 erforderlich sind, wird für das Aufschmelzen von $2,1 \cdot 10^{-6}$ g Material eine Wärmemenge von 0,008 J benötigt.

- 5) Bei Eintritt der Kugeln in den Laserstrahl trifft die Energie auf die projizierte Fläche der Kugel. Aufgrund der oben angegebenen Leistungsdichte von 1591 W/cm^2 wirkt auf die projizierte Fläche eine Leistung von $0,13 \text{ W}$ bzw. $0,13 \text{ J/s}$ ein.

Da $0,008 \text{ J}$ benötigt werden, um das Material aufzuschmelzen, muss sich die Kugel demnach für $0,06 \text{ s}$ in dem Laserstrahl aufhalten.

In der Realität treten in den Laserstrahl keine Kugeln, sondern Pulveragglomerate ein, die eine größere Oberfläche haben, wodurch die absorbierte Leistung erhöht wird. Des Weiteren ist zu vermuten, dass das ternäre Eutektikum eine geringere Energie zum Aufschmelzen benötigt als reines Al_2O_3 (laut FactSage 6 benötigt z. Bsp. das binäre Eutektikum $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ca. 2800 J/g im Gegensatz zu 3700 J/g von reinem Al_2O_3). Durch eine größere Oberfläche und eine geringere notwendige Energie zum Aufschmelzen könnte die erforderliche Zeit im Laserstrahl reduziert werden. Auf der anderen Seite wurde jedoch weiterhin angenommen, dass die gesamte Energie des Laserstrahls von der Kugel absorbiert wurde und keine Energieverluste durch Wärmestrahlung der Kugel auftraten. Nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz berechnet sich die Strahlung eines schwarzen Körpers nach Gleichung 5.2.

Gleichung 5.2: Berechnung der Strahlungsleistung P eines schwarzen Körpers nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz [98]

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4$$

σ = Stefan-Boltzmann-Konstante ($= 5,670373 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$)

A = Fläche des Körpers

T = Temperatur

Mit einer Kugeloberfläche von $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ und einer Temperatur von $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ ($= 2373 \text{ K}$) berechnet sich die Strahlungsleistung der Kugel, falls sie ein schwarzer Körper wäre, zu $0,06 \text{ W}$. Diese Leistung würde von einem schwarzen Strahler in Form einer Kugel mit einem Durchmesser von $100 \text{ }\mu\text{m}$ bei der Temperatur von $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ maximal abgestrahlt werden. Für Al_2O_3 beträgt die mittels Wärmestrahlung emittierte Leistung demnach $P = 0,06 \text{ W} \cdot \epsilon$, wobei ϵ

der Emissionsgrad von Al_2O_3 bei 2100°C ist. Laut Literaturangaben beträgt der Absorptionskoeffizient für die CO_2 -Laserstrahlung bei Keramiken 75 bis 95 % [21]. Ein Teil der eingestrahnten Energie geht durch Reflexion und Transmission verloren und steht nicht zum Aufschmelzen des Partikels zur Verfügung.

Der Einfluss des Energieverlustes durch Reflexion und Transmission sowie durch Strahlung überwiegt der Annahme nach den Einfluss der größeren Oberfläche der Pulveragglomerate und der geringeren Wärmemenge zum Aufschmelzen des Eutektikums. Die abgeschätzte notwendige Aufenthaltsdauer der Partikel im Laserstrahl von 0,06 s stellt somit einen minimalen Wert dar, der zum Aufschmelzen des Materials vermutlich nicht ausreichend ist. Den Beobachtungen nach halten sich die Partikel jedoch auch nicht länger als $\sim 1\text{ s}$ im Prozess auf, so dass die notwendige Zeit zum Aufschmelzen in einem Zeitfenster zwischen 0,06 und 1 s liegt.

Bei Austritt des Materials aus dem Laserstrahl werden Abkühlraten erzeugt, die ausreichend hoch für die amorphe Erstarrung sind. Für die Berechnung der Abkühlgeschwindigkeit sind folgende Annahmen getroffen:

- 1) Die Temperatur der Partikel im Laserstrahl lag wenigstens bei der Schmelztemperatur des Materials, welche für AYZ 1720°C beträgt [32].
- 2) Die Austragsgeschwindigkeit der Mikrokugeln aus dem Laserstrahl war identisch mit der Luftgeschwindigkeit der Düsen. Die Geschwindigkeit der Luft aus den Düsen betrug $v = 20\text{ m/sec}$.
- 3) Die Wärmeleitung innerhalb der Kugeln wurde vernachlässigt. Aufgrund des kleinen Kugeldurchmessers wurde angenommen, dass das Innere der Kugeln zeitgleich mit dem Äußeren erstarrte, da für den relevanten Temperaturbereich auch die Wärmestrahlung aus dem Inneren der transparenten Kugeln wesentlich zur Abkühlung beiträgt.
- 4) Die Mikrokugel befand sich in der Mitte des Laserstrahls.

Der Abstand vom Mittelpunkt des Laserstrahls bis zum Rand des Versuchsrohres betrug 20 mm. In einem Abstand von 20 cm zum Versuchsrohr wurde eine Temperatur von 30°C gemessen. Bei einer Temperatur von 1720°C in der Mitte des Laserstrahls und einer Temperatur von 30°C in einem

Abstand von 20 cm zum Versuchsrohr ergab sich eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 1690\text{ °C}$ über eine Distanz von $d = 0,22\text{ m}$.

Mit

$$t = \frac{d}{v}$$

und

$$K = \frac{\Delta T}{t}$$

t = Erstarrungszeit

d = Distanz

v = Austragsgeschwindigkeit

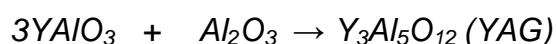
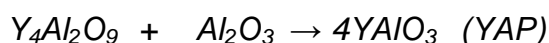
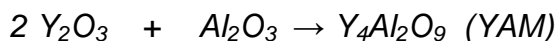
K = Abkühlgeschwindigkeit

ΔT = Temperaturdifferenz

ergab sich eine maximal mögliche mittlere Abkühlgeschwindigkeit K von $\sim 10^5\text{ K/s}$. In der Realität liegt diese aufgrund von Wärmeleitungseffekten jedoch vermutlich geringer. Von *Rosenflanz et al.* wurde angegeben, dass eine Abkühlgeschwindigkeit von 10^3 K/s benötigt wird, um das ternäre Eutektikum AYZ amorph zu erstarren [5]. Die Abkühlung der Mikrokugeln nach der Herstellung durch den Laserprozess erfolgt an Luft, wogegen bei den von *Rosenflanz et al.* durchgeführten Versuchen die Abkühlung in destilliertem Wasser erfolgt. Treten die sich in der Schmelzphase befindlichen Mikrokugeln in das Wasser ein, so bildet sich um die Mikrokugeln eine Gasblase, die die Partikel abschirmt und den Abkühleffekt mindert. Die Abkühlung der Mikrokugeln in Wasser muss demnach nicht zu einer höheren Abkühlgeschwindigkeit als die Abkühlung an der Luft führen. Da die amorphe Herstellung der Mikrokugeln durch den Laserprozess gefolgt vom Abkühlen an Luft möglich war, wie in Kapitel 5.1.5 gezeigt wird, kann geschlussfolgert werden, dass die erforderliche Abkühlrate erreicht wurde und der Abschätzung nach in einem Bereich zwischen 10^3 und 10^5 K/s liegt.

5.1.4 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien für den Laserprozess

Zur Herstellung der amorphen Mikrokugeln durch den Laserprozess wurde das Pulver 2 verwendet. Ein Teil des Pulvers 2 wurde bei 1500 °C für vier Stunden kalziniert. Während der Temperaturbehandlung findet eine Reaktion zwischen Al_2O_3 und Y_2O_3 statt, die über mehrere Schritte verläuft [99]:



Zudem wird Y_2O_3 in das ZrO_2 eingelagert, wodurch Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) entsteht. Der Kalzinierungsschritt wurde durchgeführt, um einen eventuellen Einfluss des Bildungsvorgangs auf die resultierenden Mikrokugeln festzustellen.

Abbildung 5.8 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme des Pulvers 2 und des kalzinierten Pulvers 2. In Pulver 2 sind die Phasen Al_2O_3 , Y_2O_3 und ZrO_2 enthalten. Nach dem Kalzinierungsschritt liegen lediglich die Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ vor, die Phasenumwandlung wurde vollständig abgeschlossen. Anhand des Röntgenbeugungsdiagramms konnte deutlich gezeigt werden, dass die Phasenumwandlung von Al_2O_3 und Y_2O_3 zu YAG bei den gewählten Kalzinierungsbedingungen stattgefunden hat. Zudem bildete sich aus dem ZrO_2 Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) in einer tetragonalen Modifikation.

Die Zusammensetzungen der Ausgangspulver im unkalzinierten und kalzinierten Zustand sind in Tabelle 5.1 angegeben.

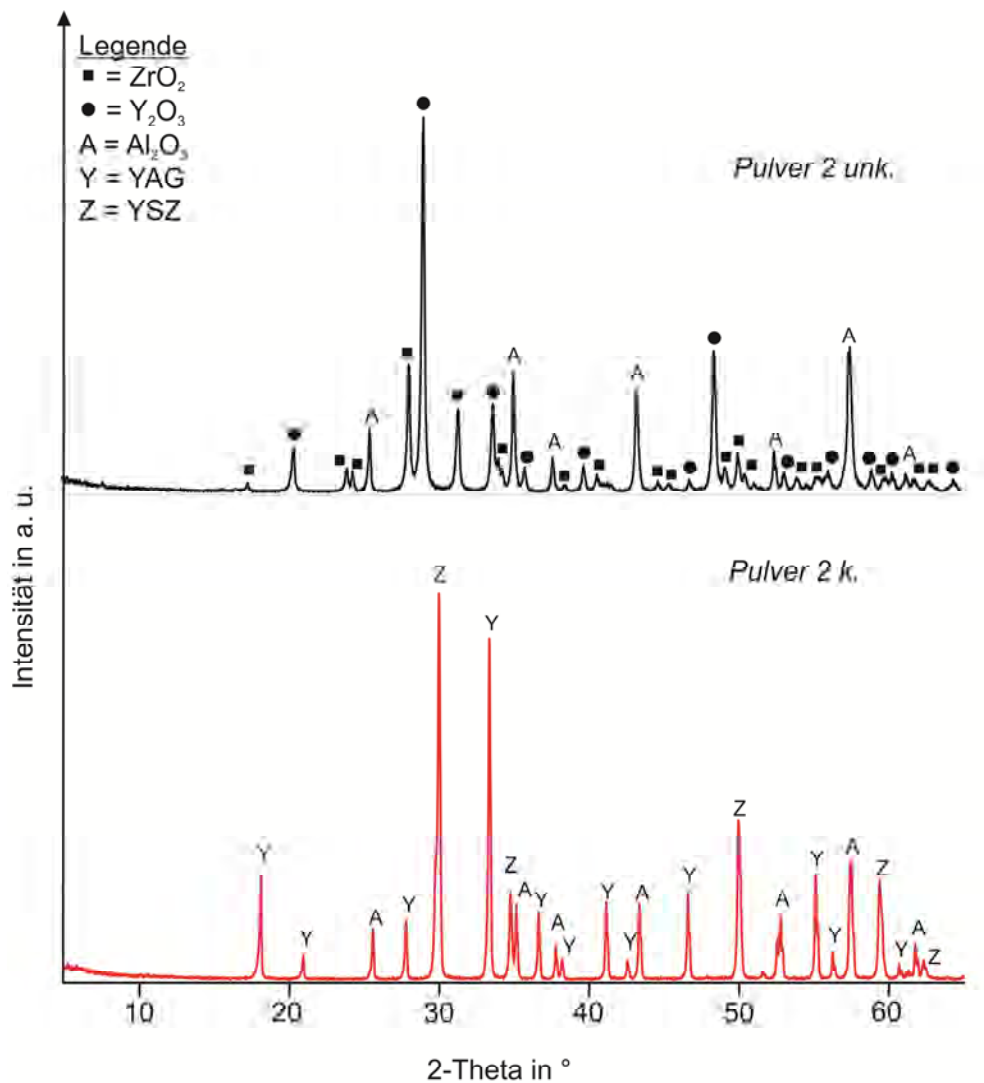


Abbildung 5.8: Röntgenbeugungsdiagramme des unkalzinierten Pulvers 2 (oben schwarz) und des kalzinierten Pulvers 2 (unten rot)

Tabelle 5.1: Zusammensetzung des Pulvers 2 vor und nach dem Kalzinieren

		Unkalziniert	Kalziniert
Al_2O_3	(Gew. %)	52,7	42,0
Y_2O_3	(Gew. %)	28,7	-
ZrO_2	(Gew. %)	18,6	-
YAG	(Gew. %)	-	36,0
YSZ	(Gew. %)	-	22,0

Die AYZ-Pulvermischungen wurden wie unter Kapitel 4.1.2 beschrieben vorbereitet. Die AYZ-Pulvermischung wurde nach dem Trocknen mit einem Mörser aufgemahlen und $< 125 \mu\text{m}$ gesiebt. Bei diesem Vorgang wurden größere Agglomerate zerstört. Agglomerate $< 125 \mu\text{m}$ blieben jedoch bestehen und wurden durch den Kalzinierungsprozess verfestigt, was zu einer Steigerung des D_{50} -Wertes der Partikelgrößenverteilung von $1,2 \mu\text{m}$ auf $41,5 \mu\text{m}$ führte. Die spezifische Oberfläche des Ausgangsmaterials wurde durch den Kalzinierungsvorgang von $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ auf $0,55 \text{ m}^2/\text{g}$ abgesenkt (siehe Tabelle 5.2).

Tabelle 5.2: Charakterisierung des Pulvers 2 vor und nach dem Kalzinieren

	Unkalziniert	Kalziniert
D_{50} Partikelgröße (μm)	$1,2 \pm 0,5$	$41,5 \pm 4,8$
Spezifische Oberfläche (m^2/g)	4,60	0,55

Das unkalzinierte und das kalzinierte Pulver 2 wurden anschließend dem Laserprozesses unterzogen. Die Charakterisierung der Mikrokugeln wird in dem folgenden Kapitel beschrieben.

5.1.5 Charakterisierung der Mikrokugeln nach dem Laserprozess

Für die Ermittlung der optimalen Laserleistung wurden anhand des unkalzinierten Ausgangsmaterials Versuche mit Leistungen zwischen 20 % (= 1000 W) und 100 % (= 5000 W) durchgeführt. In Abbildung 5.9 sind die Materialien nach der Laserbehandlung dargestellt. Das gefuste Material setzt sich aus drei verschiedenen Arten von Partikeln zusammen: gesinterte Partikel, opake Mikrokugeln und transparente Mikrokugeln. Bei einer Laserleistung von 20 % zeigen sich in dem gefusten Material überwiegend gesinterte Partikel und opake Mikrokugeln. Mit steigender Laserleistung erhöht sich der Anteil der transparenten Mikrokugeln, wogegen der Anteil der gesinterten Partikel abnimmt.

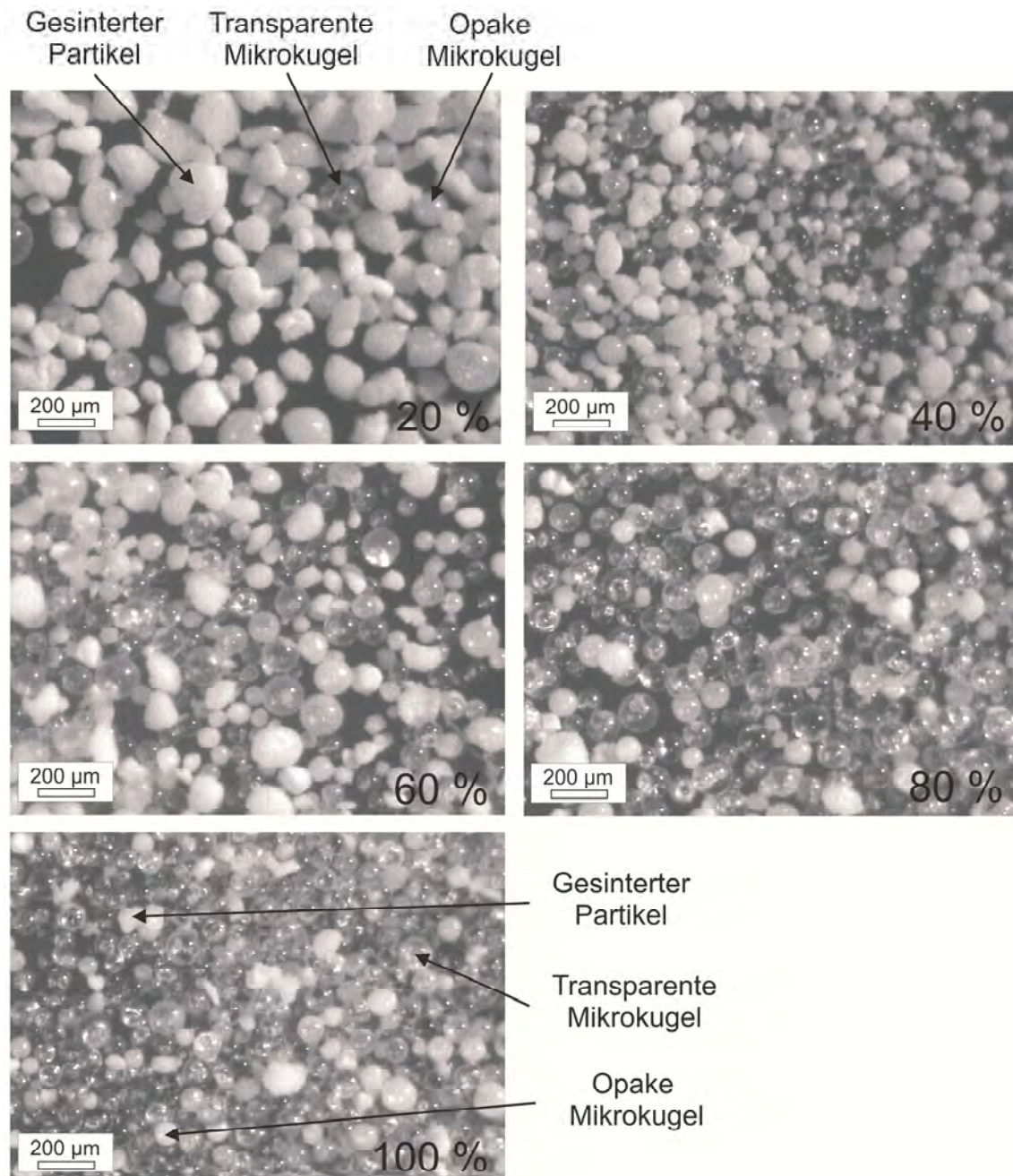


Abbildung 5.9: Binokular-Aufnahmen des gefussten Materials aus der oberen Auffangbox in Abhängigkeit von der Laserleistung

Da in der oberen Auffangbox das Verhältnis von transparenten Mikrokugeln zu gesinterten Partikeln bzw. zu opaken Mikrokugeln höher war, wurden für weitere Untersuchungen lediglich die gefussten Materialien der oberen Auffangbox betrachtet.

Abbildung 5.10 zeigt den Einfluss der Laserleistung auf die amorphen Anteile in dem gefusten Material.

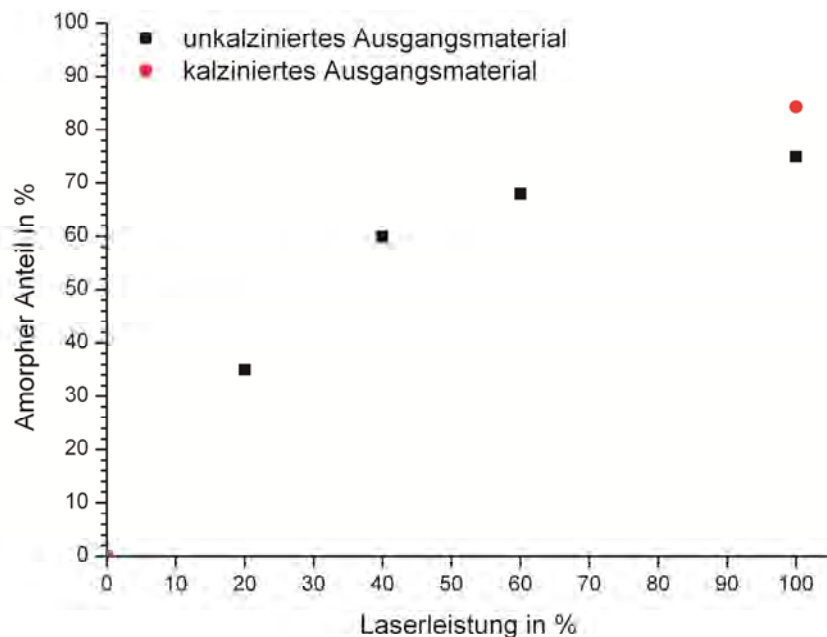


Abbildung 5.10: Einfluss der Laserleistung auf die amorphen Anteile des gefusten Materials (schwarzes Quadrat: unkalziniertes Pulver 2; roter Kreis: kalziniertes Pulver 2)

Bei einer Laserleistung von 20 % beträgt der amorphe Anteil des gefusten Materials ca. 40 % und erreicht unter Einsatz der maximalen Laserleistung ca. 75 %. Wurde anstelle des unkalzinierten das kalzinierte Pulver 2 eingesetzt, so erhöht sich der amorphe Anteil auf ca. 85 %. Ein amorpher Anteil von mehr als 95 %, wie er über den Flamsprüh-Prozess erreicht wurde [5, 6], konnte nicht gemessen werden. Laut *Rosenflanz et al.* sind für die amorphe Erstarrung der ternären eutektischen Zusammensetzung Abkühlraten um 10^3 K/s notwendig [5]. Die Abkühlrate des hier vorgestellten Laserprozesses liegt mit einer Rate von 10^3 bis maximal 10^5 K/s ausreichend hoch, so dass die amorphe Erstarrung aus der Schmelze theoretisch möglich ist. Bestätigt wird die Annahme durch den bereits erreichten hohen amorphen Anteil. Es muss demnach weitere Einflüsse auf den Charakter der resultierenden Mikrokugeln geben. Wie Abbildung 5.10 zeigt, steigt mit Erhöhung der Laserleistung auch der amorphe Anteil. Der Anstieg verläuft jedoch in Form einer Sättigungskurve,

so dass die Laserleistung nicht ausschließlich für die Einstellung des amorphen Zustandes verantwortlich sein kann, sondern noch andere Prozessparameter eine Rolle spielen müssen. Diese werden im Folgenden anhand der weiteren Untersuchungen diskutiert.

Ziel der Versuche war einen möglichst hohen amorphen Anteil zu erzeugen, weswegen für weitere Experimente die maximale Laserleistung verwendet wurde. Da ein vollständig amorpher Zustand jedoch nicht realisiert werden konnte, weisen die gefusten Materialien neben den amorphen Anteilen eine Restkristallinität auf (siehe Abbildung 5.11).

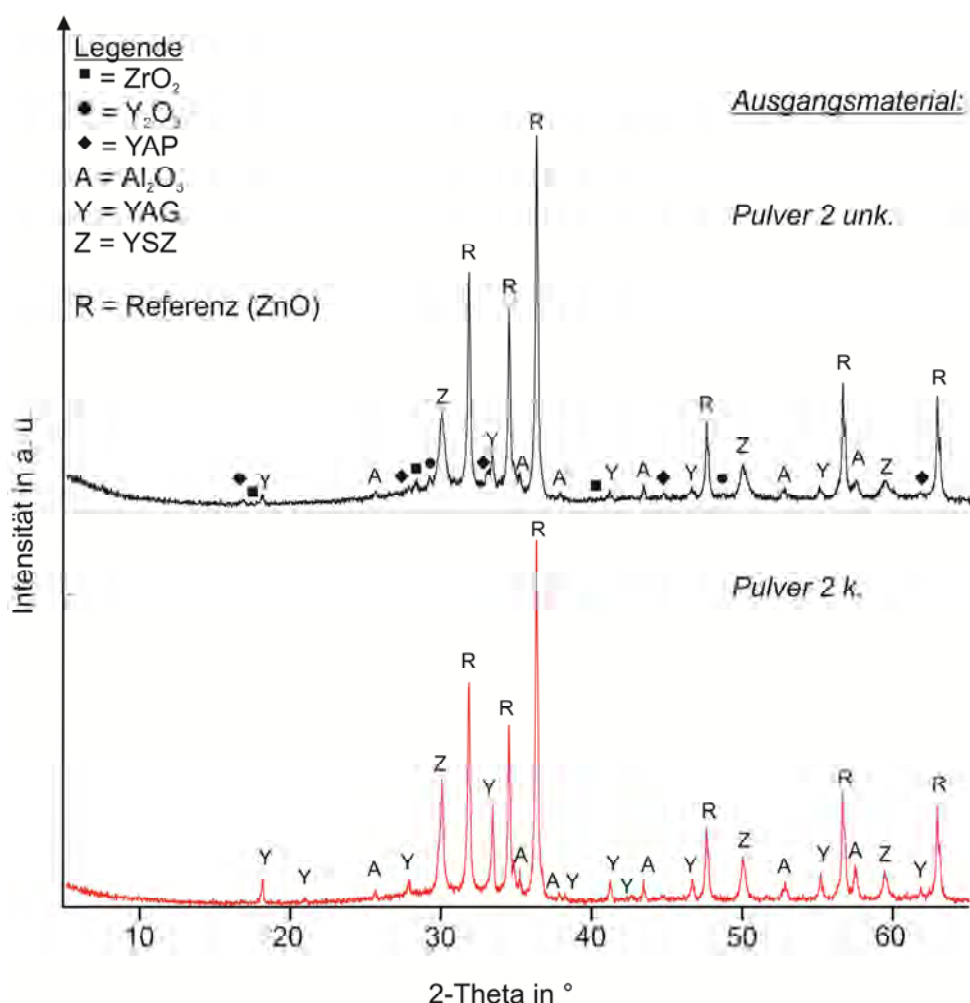


Abbildung 5.11: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der Mikrokugeln hergestellt aus unkalzinertem (oben, schwarz) und kalzinertem Pulver 2 (unten, rot) bei einer Laserleistung von 100 %

Bei Verwendung des unkalzinierten Pulvers 2 finden sich in dem gefusten Material neben den Phasen Al_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) und Yttrium-stabilisiertem ZrO_2 (YSZ) reines Y_2O_3 und ZrO_2 sowie YAlO_3 (YAP). Die Verweilzeit im Laserstrahl reichte nicht aus, um die vollständige Umwandlung von Al_2O_3 und Y_2O_3 in YAG sowie die Umwandlung des YSZ ablaufen zu lassen. Das kalzinierte Pulver 2 enthielt bereits aufgrund des Kalzinierungsschrittes vor dem Laserprozess die Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ. Wie Abbildung 5.11 zeigt, liegen diese Phasen auch nach dem Laserprozess vor.

Sowohl für die Bildung der YAG-Phase als auch für den Schmelzprozess muss dem System Energie bereitgestellt werden. Im Falle des unkalzinierten Pulvers 2 laufen während der Laserbehandlung beide Prozesse ab. Bei dem kalzinierten Pulver 2 dagegen war die Phasenbildung bereits durch den Kalzinierungsschritt abgeschlossen. Die zugeführte Energie während der Laserbehandlung stand ausschließlich für den Schmelzvorgang zur Verfügung, wodurch sich der höhere amorphe Anteil des gefusten Materials erklären lässt.

Die Partikelgrößen der Mikrokugeln sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Die resultierende Größe der Mikrokugeln wurde in Abhängigkeit von dem Ausgangspulver als auch der Austragstelle (oberhalb oder unterhalb des Glasrohres) betrachtet.

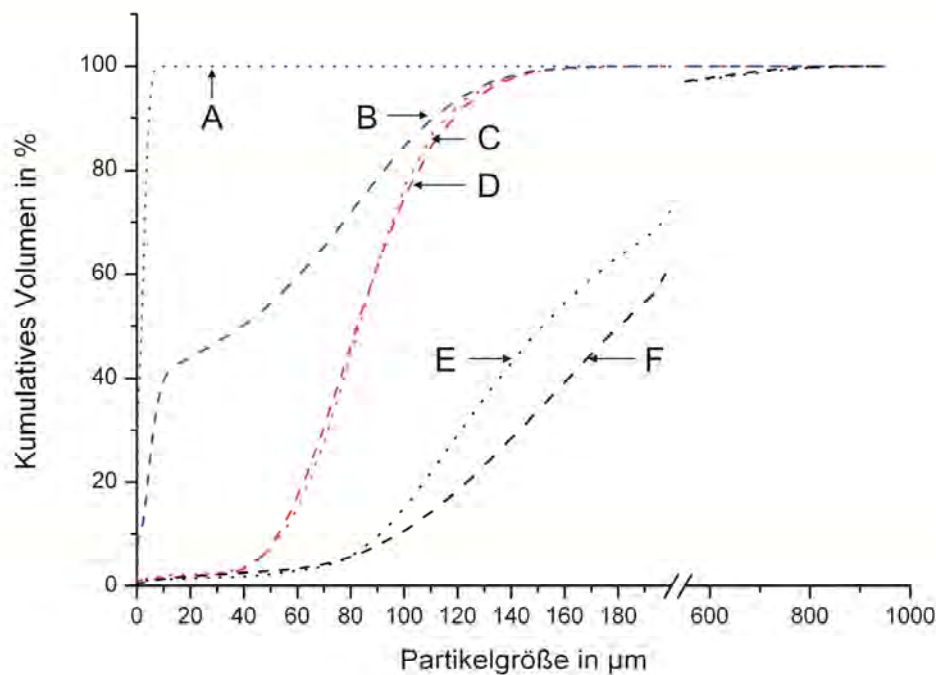


Abbildung 5.12: Vergleich der Partikelgrößenverteilung

A: unkalziniertes Pulver 2

B: kalziniertes Pulver 2

C: gefustes Material aus dem unkalzinierten Pulver 2, obere Auffangbox

D: gefustes Material aus dem kalzinierten Pulver 2, obere Auffangbox

E: gefustes Material aus dem unkalzinierten Pulver 2, untere Auffangbox

F: gefustes Material aus dem kalzinierten Pulver 2, untere Auffangbox

Wie Tabelle 5.2 zu entnehmen ist, betragen die D_{50} -Werte des Pulvers 2 $1,2\ \mu\text{m}$ (unkalziniert) und $41,5\ \mu\text{m}$ (kalziniert). Nach dem Laserprozess liegt der D_{50} -Wert der Mikrokugeln unabhängig von der Ausgangspartikelgröße des Pulvers 2 bei $\sim 85\ \mu\text{m}$. Die resultierende Größe der Mikrokugeln scheint eher zufällig zu entstehen und nicht von der Partikelgröße des Ausgangsmaterials beeinflusst zu sein. Zu vermuten ist aber, dass sowohl eine Agglomeration der Ausgangspulver während des Transports in den Laserstrahl als auch durch die Strömungsbedingungen während des Prozesses Einfluss nehmen. Tritt das Ausgangsmaterial in den Laserstrahl ein, so befinden sich in dem Laserstrahl Agglomerate mit einer Partikelgröße höher als die Wellenlänge des Lasers als auch feine Partikel, deren Größe unterhalb der Wellenlänge des Lasers liegt. Aufgeschmolzene Pulverpartikel wandern während der Aufenthaltsdauer in dem

Prozessbereich durch den Partikelstaub, wobei weitere Partikel aufgesammelt und aufgeschmolzen werden.

Zusätzlich sind in Abbildung 5.12 die Partikelgrößenverteilungen der Mikrokugeln aus der unteren Auffangbox dargestellt. Diese Mikrokugeln besitzen einen D_{50} -Wert zwischen 150 und 180 μm . Durch die im Prozess herrschenden Strömungsverhältnisse erfolgt eine Auftrennung der Partikel nach der Partikelgröße. Unter Berücksichtigung von Tabelle 5.3 scheinen Partikel $< 100 \mu\text{m}$ bevorzugt oben und Partikel $> 100 \mu\text{m}$ bevorzugt unten ausgetragen zu werden.

Tabelle 5.3: Partikelgrößen der Mikrokugeln aus der oberen und unteren Auffangbox, hergestellt aus dem unkalzinierten und kalzinierten Pulver 2 bei maximaler Laserleistung

	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
Obere Auffangbox			
Unkalziniertes Pulver 2	55	85	121
Kalziniertes Pulver 2	54	85	120
Untere Auffangbox			
Unkalziniertes Pulver 2	90	150	310
Kalziniertes Pulver 2	100	179	370

Wie anhand der Binokular-Aufnahmen (siehe Abbildung 5.9) zu sehen ist, setzt sich das gefusste Material aus transparenten sowie einigen opaken Mikrokugeln und gesinterterten Partikeln zusammen. Die Morphologie der drei verschiedenen Partikelarten ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Die transparente Mikrokugel weist eine glatte Oberfläche, die opake Mikrokugel eine raue Oberfläche auf. In beiden Fällen ist jedoch die Kugelform sehr gut erkennbar, wogegen der gesinterterte Partikel eine unregelmäßige Form aufweist.

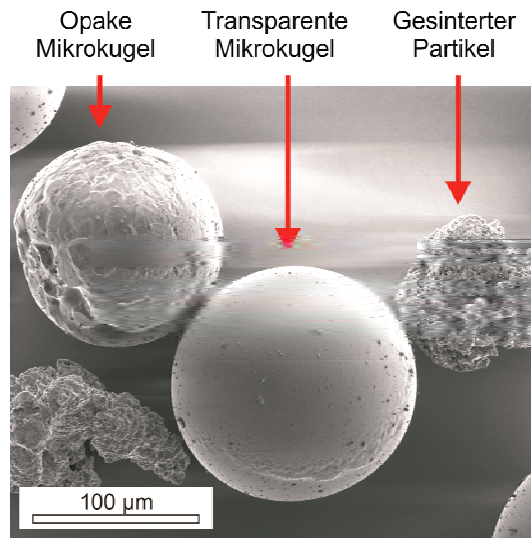


Abbildung 5.13: Darstellung der drei Partikelarten nach der Laserbehandlung;
 Links: Opake Mikrokugel; Mitte: Transparente Mikrokugel;
 Rechts: Gesinterter Partikel (FESEM, SE, bedampft)

Die Anschliffe der drei verschiedenen Partikelarten sind in Abbildung 5.14 bis Abbildung 5.16 dargestellt.

Die Abbildung des gesinterten Partikels zeigt Kontaktstellen zwischen den Partikeln, wobei die einzelnen Pulverpartikel noch zu erkennen sind (siehe Abbildung 5.14). Dieses legt die Vermutung nahe, dass die gesinterten Partikel den Laserprozess durchlaufen haben, ohne dass ein Aufschmelzen erfolgte.

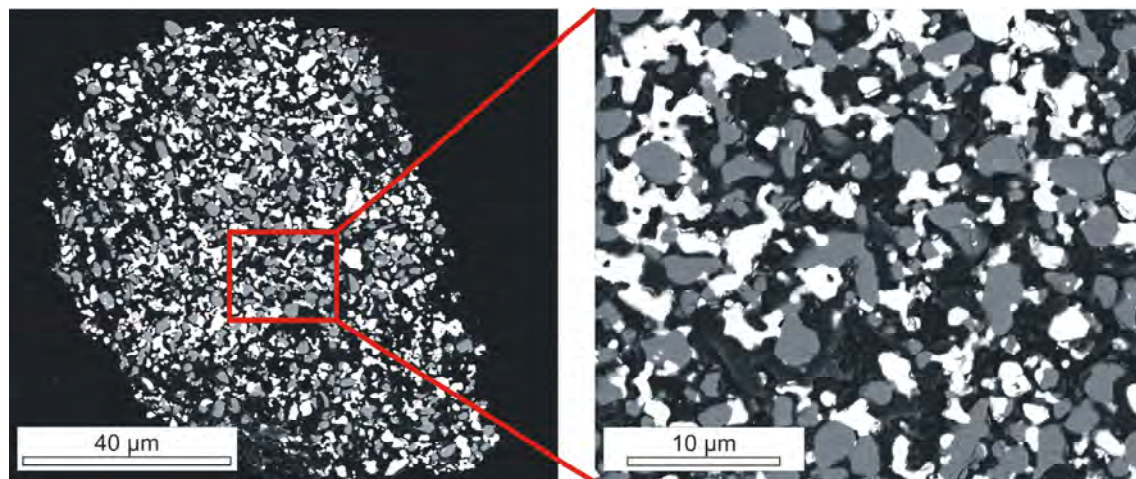


Abbildung 5.14: Anschliff eines gesinterten Partikels (FESEM, BSE, poliert, bedampft)

Die opaken Mikrokugeln weisen eine große Vielfalt von Mikrostrukturen auf. Zur Verdeutlichung dieser Vielfalt sind in Abbildung 5.15 zwei Beispiele der opaken Mikrokugeln dargestellt. Die Mikrostrukturen der opaken Mikrokugeln reichen von grobkörnigen bis hin zu feinlamellaren eutektischen Strukturen sowie Bereichen ohne erkennbare Struktur, welche als amorph interpretiert werden können.

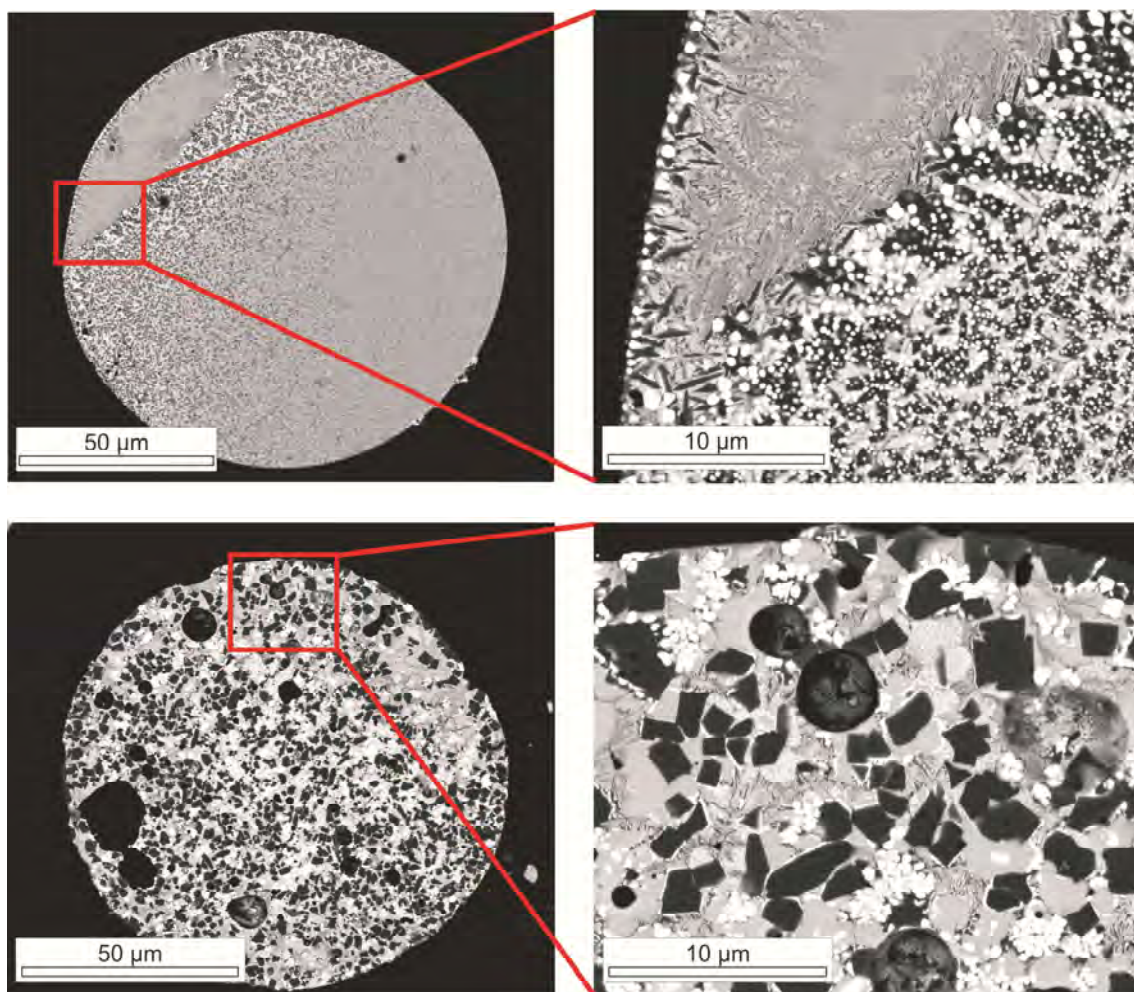


Abbildung 5.15: Anschliff zweier opaker Mikrokugeln (FESEM, BSE, poliert, bedampft)

Anhand der runden Form kann geschlussfolgert werden, dass die Temperatur, die die Partikel erreicht haben, mindestens hoch genug war, um ein Fließen des Materials zu induzieren. Die amorphe Bereiche (siehe Abbildung 5.15, oben rechts) zeigen zudem, dass sich diese Kugelart wenigstens teilweise in der Schmelzphase befunden haben muss. Es ist jedoch möglich, dass die

Zeitdauer nicht lang genug war, um alle Keime aufzulösen, was wiederum zu einer schnellen Kristallisation beim Abkühlen führt und den kristallinen Charakter der opaken Mikrokugeln erklärt. Weitere Beispiele zu den kristallinen Strukturen sind in der Literaturstelle [100] zu finden.

Die transparenten Mikrokugeln zeigen in ihrer Mikrostruktur eine Besonderheit (siehe Abbildung 5.16). Das Innere der Kugeln weist keine erkennbare Struktur auf, was sich – wie schon bei den opaken Mikrokugeln – als amorphes Material interpretieren lässt. Im Randbereich besitzen die transparenten Kugeln jedoch eine kristalline Schicht mit einer Dicke von ca. 2 μm .

Die kristalline Randschicht zeigt ein dendritisches Wachstum aus Al_2O_3 -, YAG- und YSZ-Lamellen. Diese haben im äußeren Randbereich eine Größe bis zu 130 nm, zur Mitte der Kugel hin erfolgt eine Verfeinerung auf etwa 20 nm. Nach ca. 2 μm erfolgt ein scharfer Übergang der kristallinen Struktur zu dem strukturlosen Bereich im Inneren der Mikrokugel. Durch anisotropes Kristallwachstum wird in unterkühlten Glasschmelzen häufig das Auftreten von Dendriten beobachtet [25].

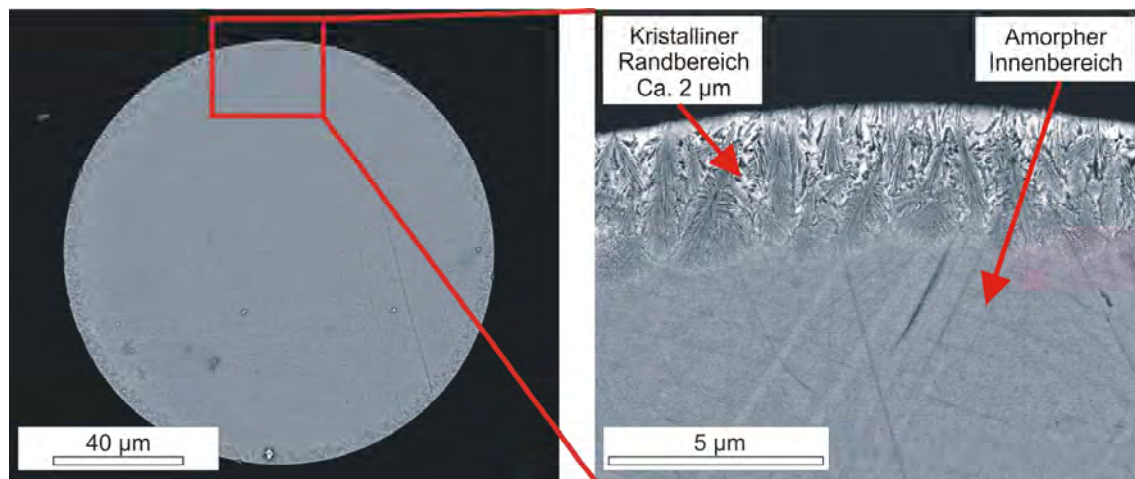


Abbildung 5.16: Anschliff einer transparenten Mikrokugel (FESEM, BSE, poliert, bedampft)

Die Ausbildung lamellarer Strukturen ist zudem typisch für ein eutektisches System, das aus der Schmelze heraus erstarrt wurde [82, 101, 102]. Ähnliche Strukturen wurden bereits durch gerichtete Erstarrung und Abschrecken aus der Schmelze hergestellt. Dabei wurde gezeigt, dass die Größe der Lamellen

von der Erstarrungsgeschwindigkeit abhängt. Bei einer Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit mittels des „laser zone melting“ von 15 auf 1500 $\mu\text{m/s}$ wurde im hypoeutektischen ternären System die Größe der Lamellen von 3,1 auf 0,3 μm gesenkt. Für das hypereutektische ternäre System gelang bei einer Erstarrungsgeschwindigkeit von 400 $\mu\text{m/s}$ die Herstellung von Lamellen mit einer Größe von 0,1 μm [77]. *Calderon-Moreno et al.* erzeugten in dem binären eutektischen System Al_2O_3 - ZrO_2 durch Abschrecken aus der Schmelzphase Lamellengrößen von $\sim 30 \text{ nm}$ [87]. Diese Versuche wurden ebenso in dem ternären Eutektikum durchgeführt, wobei die entstehenden Lamellengrößen in derselben Größenordnung lagen. Die Abkühlrate bei diesem Verfahren wurde auf $> 10^3 \text{ K/s}$ geschätzt, die Erstarrungsrate auf 1 mm/s. [4]. Hinsichtlich der Art und Größe der lamellaren Strukturen sind die veröffentlichten Ergebnisse ähnlich mit denen des hier vorgestellten Laserprozesses [3, 4, 89]. Vom Auftreten einer amorphen Phase, wie sie bei den Mikrokugeln beobachtet wird, wurde nicht berichtet. Die Ergebnisse bestätigen die in Kapitel 5.1.3 getroffene Annahme, dass die Abkühlraten vergleichbar mit den von *Rosenflanz et al.* über den Flamsprühprozess generierten Abkühlraten sind.

In der veröffentlichten Literatur wurden kugelige Proben mit einem Durchmesser bis zu einem Zentimeter [4], Stäbe bis zu 1,6 [81, 82] bzw. 6 cm [80] oder Platten mit einer behandelten Dicke von bis zu 0,5 [94] bzw. 3 mm [80] verwendet. Durch den in dieser Arbeit eingesetzten Laserprozess als auch durch den in der Literatur verwendeten Flamsprühprozess [5-8] wurden Mikrokugeln mit einem Durchmesser von ca. 100 μm erzeugt. Durch das deutlich kleinere Probenvolumen kann die Wärme schneller abgeführt werden, wodurch anscheinend die Herstellung des amorphen Zustandes möglich ist. Wie die kristalline Randschicht der ansonsten amorphen Kugeln zustande kommt bleibt zu klären. Dieser Punkt wird in Kapitel 5.1.6 diskutiert.

Des Weiteren stellt sich die Frage, worauf das Auftreten der unterschiedlichen Partikelarten – der transparenten und opaken Mikrokugeln sowie der gesinterten Partikel – beruht. Der eingesetzte Laserstrahl besitzt ein Ringprofil, wie es in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde. Die Intensität der Laserleistung

steigt vom Strahlrand zu einem Maximum an und fällt zur Mitte bis zu einem Intensitätsminimum ab. Je nach eingesetzter Laserleistung variiert der Leistungsanstieg dP/dr (r = Radius des Laserstrahls). Abbildung 5.17 zeigt das Strahlprofil des Lasers aufgenommen bei 20 % der Laserleistung.

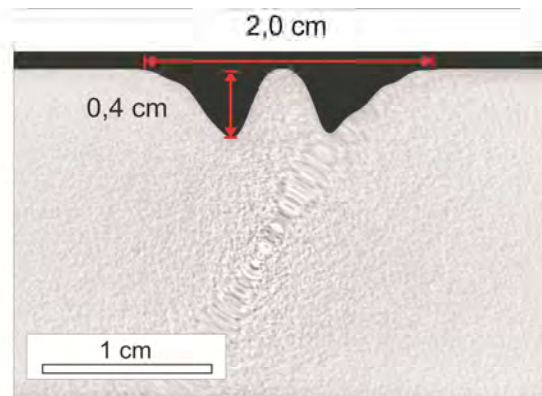


Abbildung 5.17: Computertomografische Aufnahmen des Strahlprofils bei einer Laserleistung von 20 % (= 1000 W); Röntgenröhrenparameter: 90 kV, 85 W
CT-Messung des Strahlprofils erstellt von: Dr. Ulrich Neuschaefer-Rube,
Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) Braunschweig

Für die Herstellung der Strahlabbildung wurde nach der Standardtestprozedur der Firma Trumpf ein Kunststoffblock mit dem Laserstrahl bestrahlt. Der Kunststoffblock wurde mittels Computertomografie (CT) untersucht, um das Profil des Laserstrahls abzubilden.

Wie Abbildung 5.17 zeigt, befindet sich in der Mitte des Strahls ein Bereich, in dem die Intensität auf null zurück geht. Überträgt man das in den Kunststoffblock eingebrachte Strahlprofil auf den Laserprozess, so ist das in Abbildung 5.18 schematisch dargestellte Diagramm denkbar. Die gestrichelte Linie stellt die Intensität dar, die zum Aufschmelzen des Materials notwendig ist. Bei einer Laserleistung von 20 % wird nur in einem kleinen Bereich des Laserstrahls ausreichend Energie zur Verfügung gestellt, um das Material aufzuschmelzen, wodurch sich der hohe Anteil an gesinterten, nicht aufgeschmolzenen Partikeln erklären lässt. Bei Erhöhung der Laserleistung vergrößert sich der Bereich, in dem die Intensität ausreichend hoch ist, um das Material in die Schmelzphase zu bringen. Der Anteil an gesinterten Partikel wird demnach reduziert und der Anteil an transparenten Mikrokugeln wird erhöht.

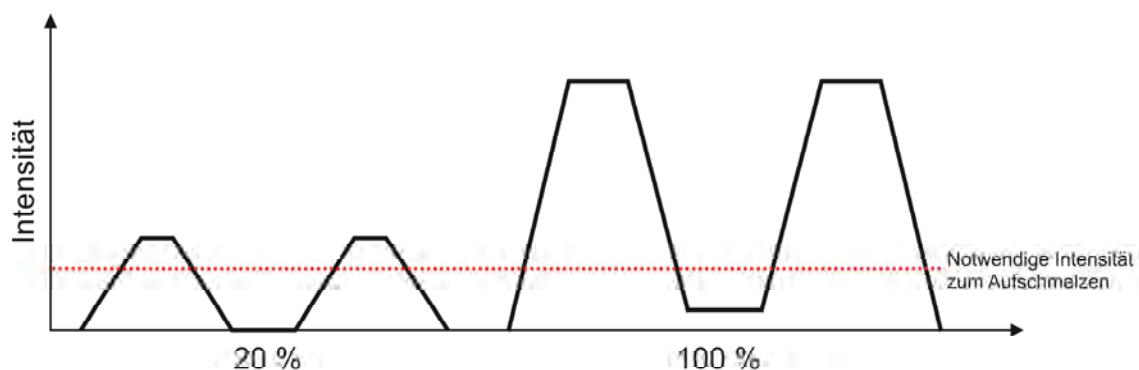


Abbildung 5.18: Schematischer Strahlverlauf bei variierender Laserleistung; der Querschnitt des Laserstrahls ist dargestellt

Dass dennoch auch bei der Laserleistung von 100 % noch gesinterte Partikel auftreten, kann folgende Gründe haben. Zum einen existiert zwischen dem Laserstrahl und der in dem Glasrohr befindlichen Verengung ein Spalt von ca. einem mm (siehe Abbildung 5.19). Befinden sich die Partikel in diesem Bereich, durchlaufen sie zwar den Prozess, werden aber nicht aufgeschmolzen. Zum anderen kann es durch das Einschleusen größerer Partikelmengen in den Laserstrahl zu Abschattungseffekten kommen. Auch in diesem Fall können Partikel den Laserprozess durchlaufen, ohne vollständig aufgeschmolzen zu werden. In Kapitel 5.1.3 wurde die Abschätzung vollzogen, dass eine Wärmemenge von ca. 0,008 J erforderlich ist, um das Material in die Schmelzphase zu überführen. Bewegen sich die Partikel in Bereichen zu geringer Intensität oder werden durch andere Partikel abgeschattet, so wird die benötigte Wärmemenge nicht erreicht, was zu dem Auftreten der gesinterten Partikel und der opaken Mikrokugeln führt. Des Weiteren kann es durch die im Versuchsrohr auftretenden Strömungen zu einer Bewegung der Partikel von Bereichen hoher Intensität zu Bereichen niedriger Intensität kommen, wie in Abbildung 5.19 gezeigt wird.

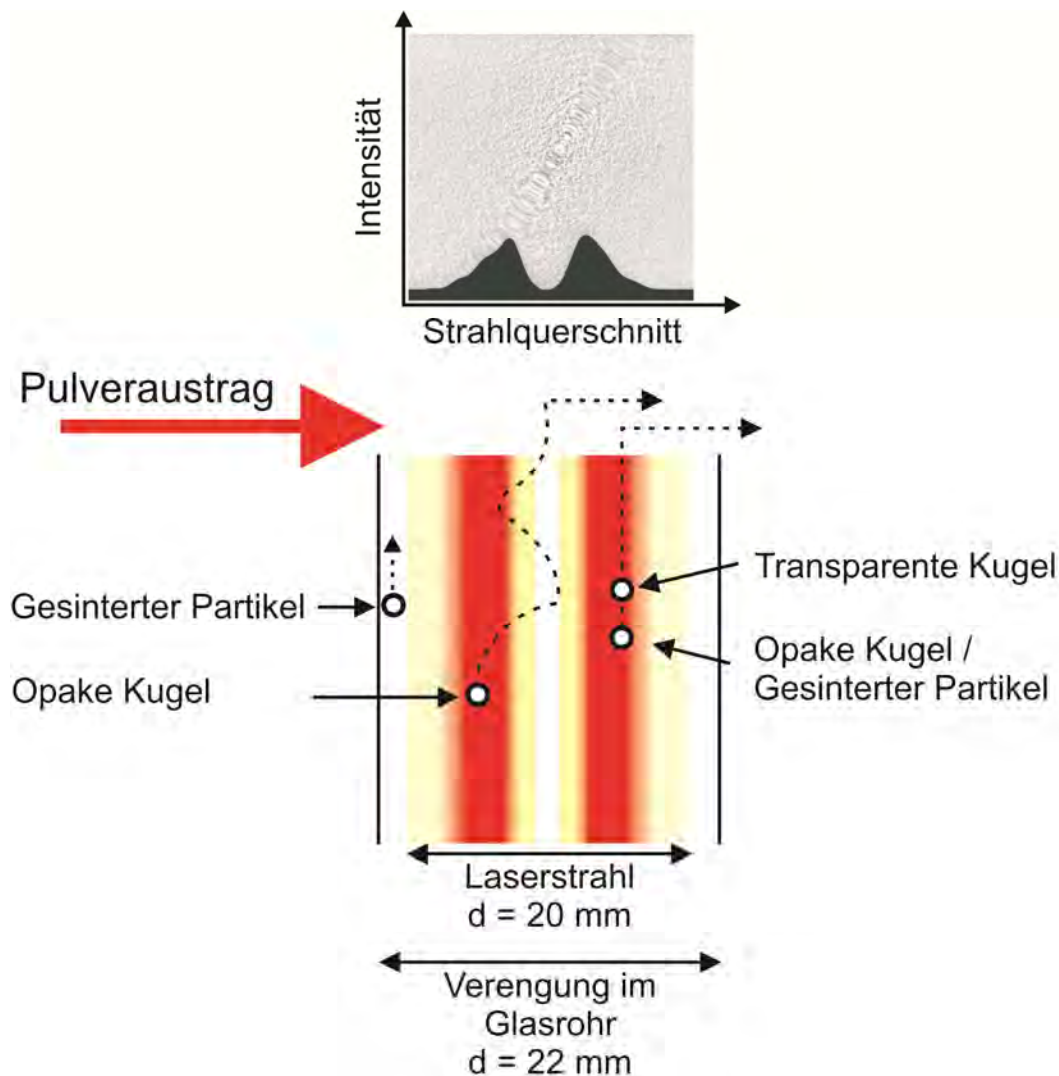


Abbildung 5.19: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Partikel im Laserstrahl; schraffierter Pfeil: Bewegung der Kugel im Laserstrahl

Die Wechsel der Mikrokugeln innerhalb der verschiedenen Intensitätsbereiche führen zu einer inhomogenen Temperaturbehandlung, wodurch unkontrollierte Aufheiz- und Abkühlvorgänge auftreten können, die den kristallinen Charakter erklären. Die transparenten Mikrokugeln dagegen befinden sich vermutlich lediglich in den Bereichen hoher Intensität, so dass sie während des Prozesses in der Schmelzphase verbleiben und bei Austrag aus dem Laserprozess amorph erstarren.

Im Unterschied zu dem Laserstrahl, der in dem vorgestellten Prozess zum Aufschmelzen der keramischen Pulver eingesetzt wurde, kann die Temperatur

einer Flamme gezielt eingestellt werden. Bei einem Laserstrahl ist dieses nicht möglich, was dazu führen kann, dass aufgrund der Absorption das Material auf eine höhere Temperatur erhitzt wird, als es zum Aufschmelzen benötigt. Anhand der schematischen Abbildung 5.18 lässt sich erklären, dass die erforderliche Intensität, die zum Aufschmelzen der Partikel notwendig wäre, überschritten werden kann. Die Leistungsüberhöhung kann eine Abdampfung des Materials im Oberflächenbereich zufolge haben. Durch eine Materialabdampfung verschiebt sich die chemische Zusammensetzung, wodurch eine oberflächliche Kristallisation induziert werden kann. Zur Klärung der Frage, ob die höhere Intensität bei einer Laserleistung von 100 % im Vergleich zu einer Laserleistung von 20 % für das Auftreten der kristallinen Randschicht der transparenten Mikrokugeln verantwortlich ist, wurden von den Mikrokugeln beider Leistungsstufen Gefügebilder aufgenommen. Mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) wurden an beiden Mikrokugeln Schnitte erzeugt, die von der Oberfläche in das Materialinnere reichen. Auf diesem Weg werden neue Oberflächen geschaffen, die frei von Umgebungseinflüssen analysiert werden können. Abbildung 5.20 zeigt den Schnitt des Ionenstrahls in die Kugeloberfläche.

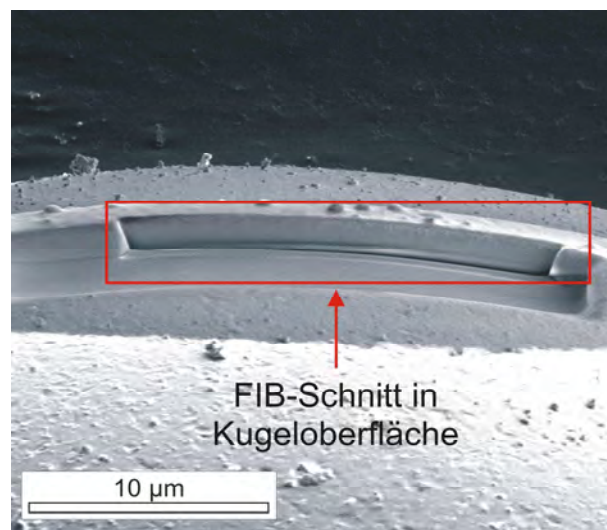


Abbildung 5.20: Schnitt des fokussierten Ionenstrahls (FIB) von der Kugeloberfläche in das Kugelinnere

Abbildung 5.21 zeigt einen FIB-Schnitt in eine transparente Kugel, hergestellt bei 20 % der Laserleistung (linkes Bild), und in eine transparente Kugel, hergestellt bei 100 % der Laserleistung (rechtes Bild). Die unterschiedlich wirkende Höhe der Randschichten, bzw. des FIB-Schnittes, resultiert aus den verschiedenen Schnittpositionen an den beiden Kugeln.

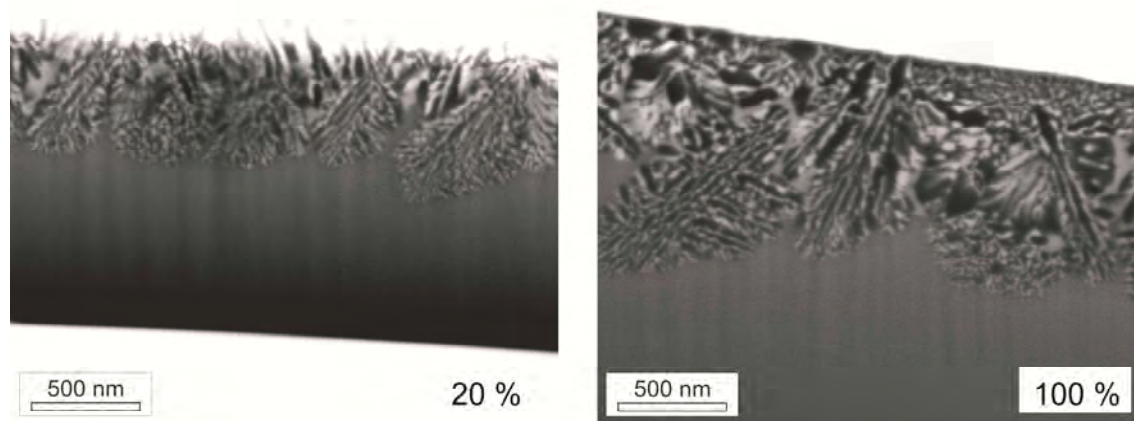


Abbildung 5.21: FIB-Schnitte in die transparenten Kugeln hergestellt bei 20 % (links) und 100 % (rechts) der Laserleistung (FESEM, BSE, Ionenstrahlschnitt)

Die transparenten Kugeln weisen unabhängig von der eingesetzten Laserleistung eine kristalline Randschicht auf. Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der kristallinen Struktur sowie der Dicke der kristallinen Schicht erkennen. Die stärker ausgeprägte Leistungsüberhöhung bei der maximalen Laserleistung hat demnach keinen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Mikrokugeln. Es ist an dieser Stelle jedoch nicht auszuschließen, dass schon eine geringe Leistungsüberhöhung, wie sie bei einer Laserleistung von 20 % zu finden ist, zu einem Abdampfen von Material und damit zu einer oberflächlichen Kristallisation führen kann. Diese Fragestellung wird in 5.1.6 weitergehend behandelt.

5.1.6 Kristallisation der Mikrokugeln

Im Randbereich der transparenten Mikrokugeln treten kristalline Schichten auf, siehe Kapitel 5.1.5 und Abbildung 5.16. Wird eine Mikrokugel aus der Schmelzphase abgekühlt, so setzt der Erstarrungsvorgang ein. Neben der Abkühlrate, die durch den Prozess gegeben ist, spielen bei der Erstarrungsgeschwindigkeit zusätzlich die Wärmeleitfähigkeit und das Probenvolumen eine Rolle. Direkt an der Probenoberfläche kann davon ausgegangen werden, dass das Material mit der kalkulierten Abkühlgeschwindigkeit erstarrt. Vom Probeninneren jedoch muss die Wärme nach außen transportiert werden. Im Gegensatz zu Metallen sind Keramiken jedoch schlechte Wärmeleiter. Bei Raumtemperatur beträgt die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer $395 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [103, 104], wogegen die Wärmeleitfähigkeit von Al_2O_3 ca. $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ beträgt [1, 103]. Mit steigender Temperatur auf 1000°C sinkt die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer auf ca. $335 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [104] und die von Al_2O_3 auf ca. $7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [1]. Bei Bauteilen gleichen Volumens aus Kupfer, bzw. Al_2O_3 , würde das aus Kupfer hergestellte Bauteil die Wärme aus dem Inneren schneller ableiten als das Bauteil aus Al_2O_3 . Des Weiteren ist die Strecke, über die die Wärme abgeführt werden muss, relevant. Bei einem kleinvolumigen Bauteil liegt aufgrund der kürzeren Distanz im Inneren schneller eine niedrigere Temperatur vor als bei einem großvolumigen Bauteil desselben Materials. Da die Wärme aus dem Inneren der Kugel nach außen abgeführt werden muss, liegt die Abkühlrate im Inneren niedriger als an der Oberfläche. Es wäre zu erwarten, dass es im Inneren der Mikrokugel zu einer Kristallisation kommt, wogegen der äußere Bereich aufgrund der schnelleren Abkühlung amorph erstarrt.

Dem entgegen besitzt die Kugel jedoch ein amorphes Inneres und ein kristallines Äußeres. Mit einem Durchmesser von ca. $100 \mu\text{m}$ haben die Mikrokugeln nur ein kleines Volumen. Die Wärme kann den Ergebnissen nach schnell genug abgeführt werden, so dass auch im Inneren der Kugel die Abkühlrate hoch genug ist, um eine Kristallisation zu verhindern.

Wie in Kapitel 5.1.5 bereits erwähnt kann es durch eine Leistungsüberhöhung zum Abdampfen von Material aus dem Oberflächenbereich und damit zu einer Konzentrationsverschiebung der Zusammensetzung kommen. Durch die Konzentrationsverschiebung kann eine Kristallisation ausgelöst werden, die bis zur Grenzfläche der veränderten Zusammensetzung fortschreitet (siehe Abbildung 5.22). Unter Betrachtung der kristallinen Randzone der Mikrokugeln würde die Konzentrationsverschiebung in den ersten zwei μm auftreten.

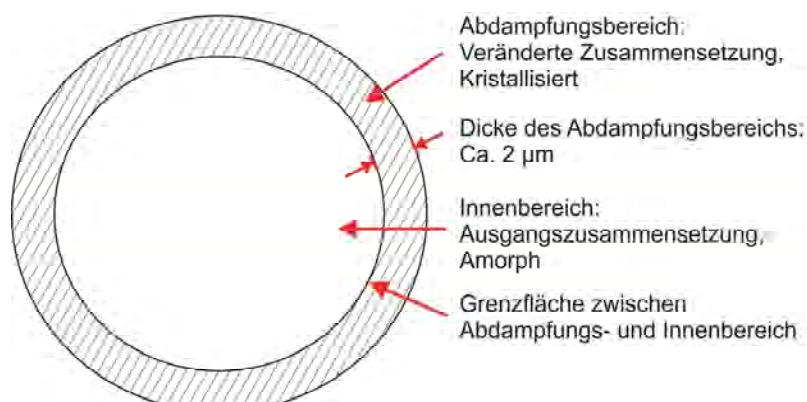


Abbildung 5.22: Schematische Darstellung einer transparenten Mikrokugel mit dem kristallisierten Abdampfungsbereich und dem amorphen Innenbereich

Die transparenten Mikrokugeln wurden mittels einer Mikrosonde untersucht, um eventuelle Konzentrationsunterschiede zwischen der kristallinen Oberflächenschicht und dem amorphen Inneren festzustellen (siehe Abbildung 5.23). Dazu wurde ein Linienscan mit einer Länge von 10 μm durchgeführt. Bedingt durch die laterale Auflösung des Elektronenstrahls steigt die Konzentration der Elemente Al, Zr und Y bei Überschneiden der Elektronenstrahl- und der Probenfläche gleichmäßig an. Bei Übergang der kristallinen Randzone in den amorphen Innenbereich sind, abgesehen von den Messschwankungen, keine Konzentrationsunterschiede der Elemente erkennbar.

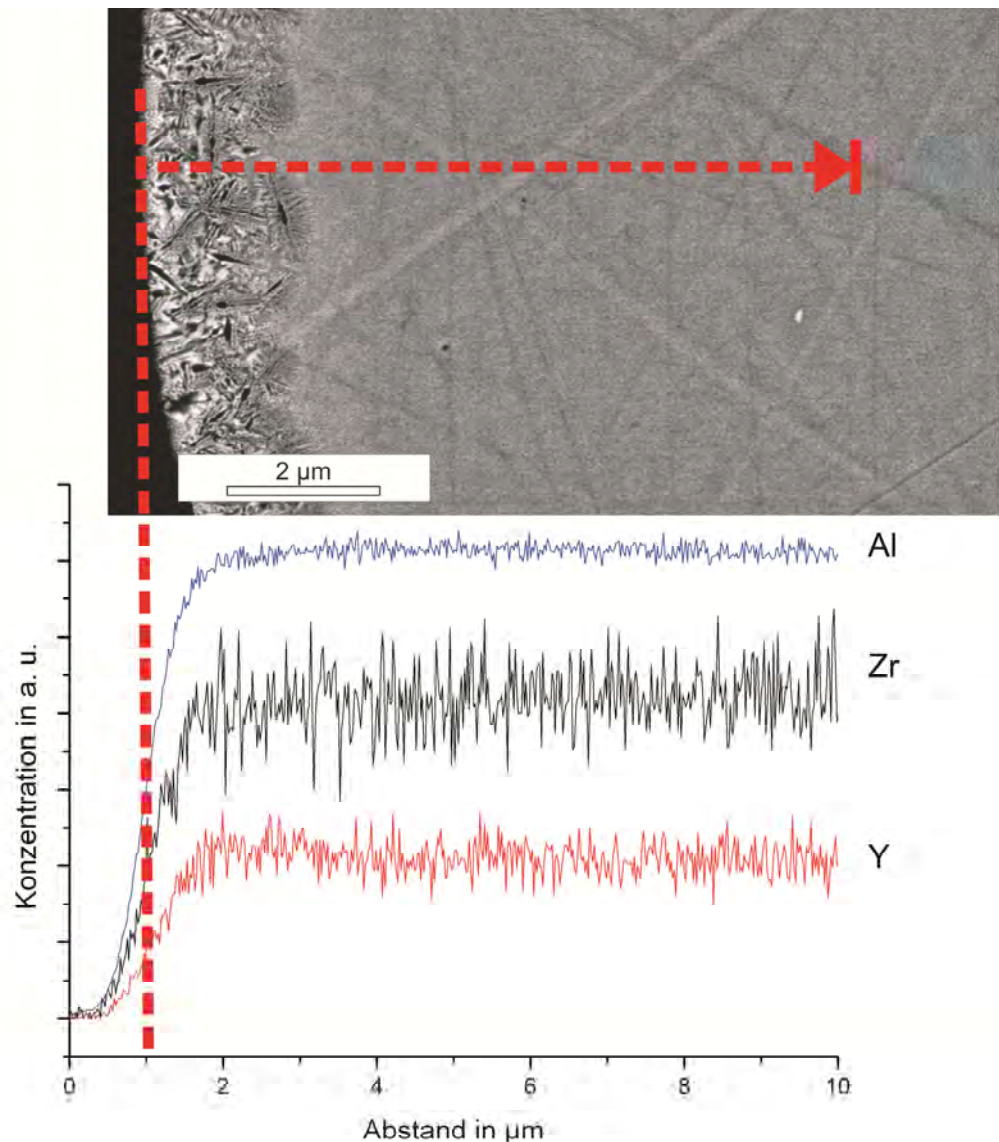


Abbildung 5.23: Darstellung des Konzentrationsverlauf der Elemente Al, Zr und Y in der transparenten Kugel vom Rand zur Mitte hin gemessen; die mikroskopische Aufnahme (oberes Bild) zeigt den Messbereich des Linienscans (Mikrosonde)

Zusätzlich zu der Linienmessung wurden Punktanalysen im Rand- und Innenbereich der Mikrokugel durchgeführt (siehe Abbildung 5.24). Wie schon der Linienscan zeigt auch die Punktanalyse in der Mitte und im Randbereich der transparenten Kugeln keine signifikanten Konzentrationsunterschiede. In der Punktanalyse sind die Elemente Al, Y, Zr und O angegeben. Betrachtet man diese in ihrer oxidischen Form, so ergibt sich das in Tabelle 5.4 dargestellte Ergebnis.

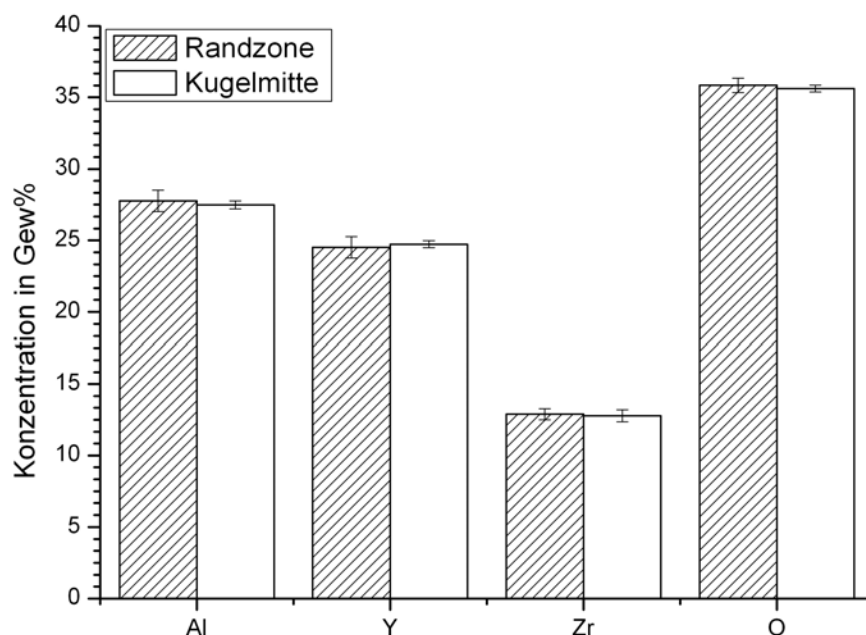


Abbildung 5.24: Punktanalyse der Mikrosonde in der Randzone und in der Mitte der transparenten Kugeln

Tabelle 5.4: Ergebnis der Punktanalyse der Mikrosonde in der Randzone und in der Mitte der transparenten Kugel (bezogen auf die Oxide) im Vergleich zu der Ausgangszusammensetzung des Pulvers 2

	Randbereich (Gew. %)	Kugelmitte (Gew. %)	Ausgangszusammensetzung (Gew. %)
Al ₂ O ₃	52,47 ± 1,40	51,96 ± 0,53	52,69
Y ₂ O ₃	31,15 ± 0,95	31,41 ± 0,32	28,71
ZrO ₂	17,42 ± 0,52	17,26 ± 0,57	18,60

Hierbei ist allerdings zu beachten, dass bei der Ausgangszusammensetzung die Oxide Al₂O₃, Y₂O₃ und ZrO₂ vorliegen, wogegen nach der Laserbehandlung in der Kugel Al₂O₃, YAG und YSZ vorliegen (siehe Abbildung 5.11). Es ist deutlich zu sehen, dass sowohl die Zusammensetzung in der Randzone als auch in der Mitte der transparenten Kugeln nahezu die Ausgangszusammensetzung der Pulver besitzen. Im Rahmen der

Messgenauigkeit der Mikrosonde lassen sich keine Anhaltspunkte für das Abdampfen von Material während des Laserprozesses finden. Problematisch ist allerdings der zu große Strahldurchmesser für die kleinen Kristallstrukturen. Aus diesem Grund wurde die Analyse mittels TEM ergänzt (siehe Abbildung 5.31).

Das Auftreten von oberflächlichen kristallinen Schichten ist ein in der Glastechnik bekanntes Phänomen. Aufgrund der verringerten Keimbildungsbarriere an der Oberfläche läuft die Kristallisation an dieser Stelle bevorzugt ab [25]. Zusätzlich kann dieser Effekt durch Defekte oder lokale Verunreinigungen verstärkt werden. Einige der transparenten Mikrokugeln besitzen in ihrem Inneren Poren, um die herum ebenso eine kristalline Schicht zu finden ist (siehe Abbildung 5.25).

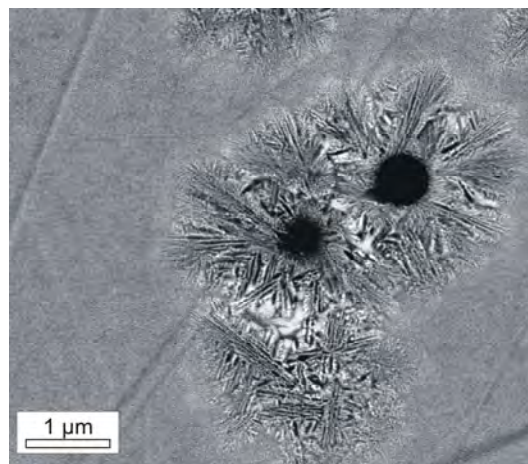


Abbildung 5.25: Darstellung einer Pore in einer transparenten Mikrokugel mit der sie umgebenden eutektischen Schicht (FESEM, BSE, poliert, bedampft)

Das Abdampfen von Material kann zwar an der Kugeloberfläche ein Grund für die Kristallisation sein, im Inneren der Kugel ist dieser Vorgang jedoch nur schwer vorstellbar. Es ist möglich, dass die Kristallisation an den Grenzflächen sowohl durch Konzentrationsverschiebungen, die unterhalb der Nachweisgrenze liegen, als auch durch den energetisch günstigeren Zustand zur Keimbildung an diesen Flächen verursacht wird.

Weder von *Rosenflanz et al.* noch von *Prnová et al.* wurden Anschliffe der Mikrokugeln veröffentlicht. Es kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, ob die

Kristallisation an der Oberfläche charakteristisch für das Material oder den Prozess ist.

Für die weitere Untersuchung des Kristallisationsverhaltens wurden die Mikrokugeln mittels DSC analysiert (siehe Abbildung 5.26). Das Startmaterial (unkalziniert) zeigt keine Reaktion im Temperaturbereich bis zu 1300 °C. Die lasergefusten Mikrokugeln dagegen zeigen zwei exotherme Peaks bei 910 °C (Peak 1) und bei 1170 °C (Peak 2).

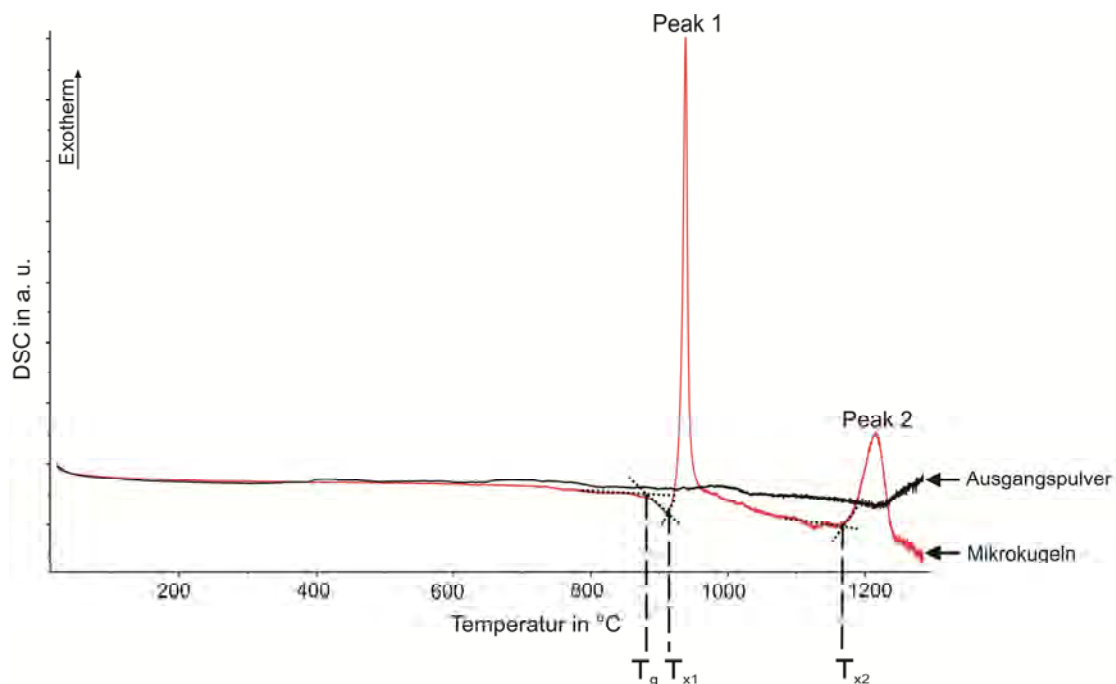


Abbildung 5.26: DSC-Analyse der Mikrokugeln im Vergleich zu Pulver 2 (unkalziniert);
 T_g = Glasübergangstemperatur; T_{x1} = Onset-Temperatur für Peak 1 (= 910 °C);
 T_{x2} = Onset-Temperatur für Peak 2 (=1170 °C)

Für die Interpretation der beiden exothermen Peaks können zwei Theorien diskutiert werden. In der Literatur wird beschrieben, dass der erste exotherme Peak durch Keimbildung und -wachstum einer kristallinen Phase, wie zum Beispiel YAG oder einer Mischung aus YAP und Al_2O_3 , hervorgerufen wird. Der Glasübergangspunkt T_g kann bei 885 °C festgelegt werden (siehe Abbildung 5.26). Der zweite exotherme Peak wird durch eine polyamorphe Umwandlung einer metastabilen amorphen Phase höherer Dichte, die nicht zur Kristallisation neigt, zu einer stabileren amorphen Phase geringerer Dichte verursacht [5,

105]. Im Vergleich zu den Ergebnissen von *Rosenflanz et al.* [6, 106] befindet sich der Glasübergang bei gleicher Temperatur. Der erste exotherme Peak tritt jedoch 10 °C früher auf, was zu einem kleineren kinetischen Fenster führt.

Andererseits ist es auch möglich, dass sich durch das schnelle Abschrecken aus der Schmelzphase eine metastabile amorphe Phase hoher Dichte mit einem Glasübergang bei 885 °C geformt hat. Nach dem Glasübergang wandelt sich diese in eine stabilere amorphe Phase mit einer geringeren Dichte um, wodurch der erste exotherme Peak bei 910 °C auftritt. Die leichte Schwankung der DSC-Kurve bei 1125 °C könnte als T_g dieser amorphen Phase geringerer Dichte interpretiert werden. Der breite zweite exotherme Peak bei 1170 °C würde in diesem Fall die Kristallisation der Phasen darstellen. Basierend auf den DSC-Ergebnissen wurden einzelne transparente Mikrokugeln einer Glühbehandlung bei den aufgeführten Temperaturen unterzogen:

- 900 °C
- 1000 °C
- 1150 °C
- 1200 °C
- 1250 °C
- 1300 °C

Die Ergebnisse der Glühbehandlung sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Basierend auf den Literaturangaben müssten die Mikrokugeln bei Peak 1 kristallisieren. In der Gefügaufnahme der bei 1000 °C geglühten Mikrokugel sind jedoch – bei Betrachtung mittels des Rasterelektronenmikroskops – keine Änderungen im Vergleich zu dem Ausgangszustand zu erkennen. Nach der Glühbehandlung oberhalb von 1200 °C ist die Kristallisation zu erkennen. Die Kristalle besitzen nach einer Temperaturbehandlung bei 1300 °C Größen von maximal 200 nm. Trotz des kristallinen Charakters sind die Mikrokugeln weiterhin transparent.

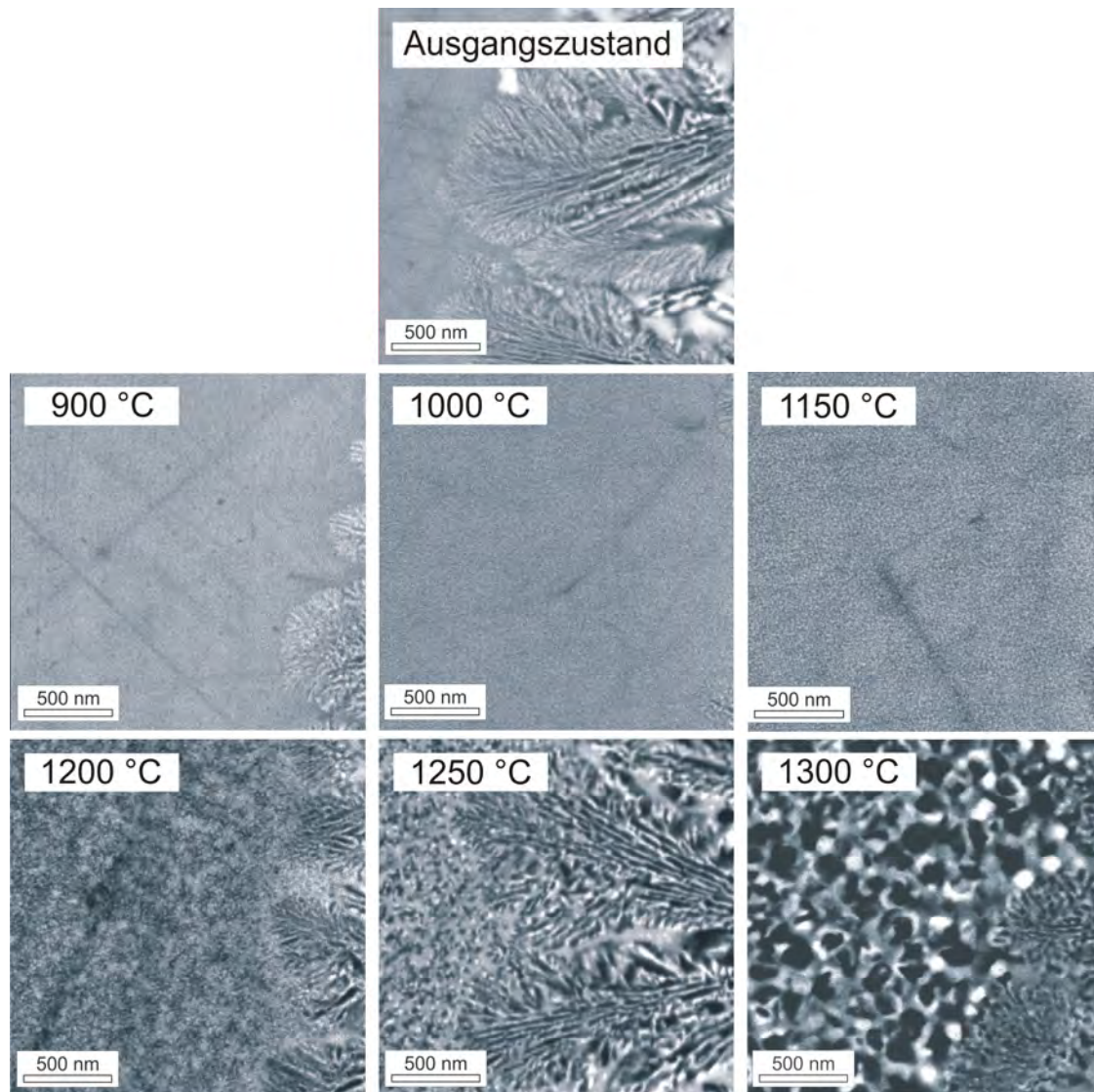


Abbildung 5.27: Mikrobilder der geglühten transparenten Kugeln (FESEM, BSE, poliert, bedampft)

Diese Beobachtungen unterstützen die Theorie, dass der Peak 1 eine Umwandlung einer metastabilen amorphen Phase in eine stabile amorphe Phase darstellt, der zweite dagegen die Kristallisation beschreibt.

Für eine Bestimmung der einzelnen Phasen mittels EDX sind die Körner zu klein, es ist jedoch zu vermuten, dass auch in diesem Fall die schwarze Phase Al_2O_3 , die graue YAG und die weiße Phase YSZ darstellt.

Interessanterweise kristallisieren die Mikrokugeln aus dem Inneren in Form einer Volumenkristallisation und nicht, wie zu erwarten gewesen wäre,

ausgehend von den bereits gebildeten Kristallen an der Oberfläche der Mikrokugel. Entgegen der Annahme scheint die Volumenkristallisation bei einem erneuten Aufheizen der Mikrokugeln energetisch günstiger zu sein.

Abbildung 5.28 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der Mikrokugeln im Ausgangszustand sowie im geglühten Zustand bei 1000 °C und 1300 °C.

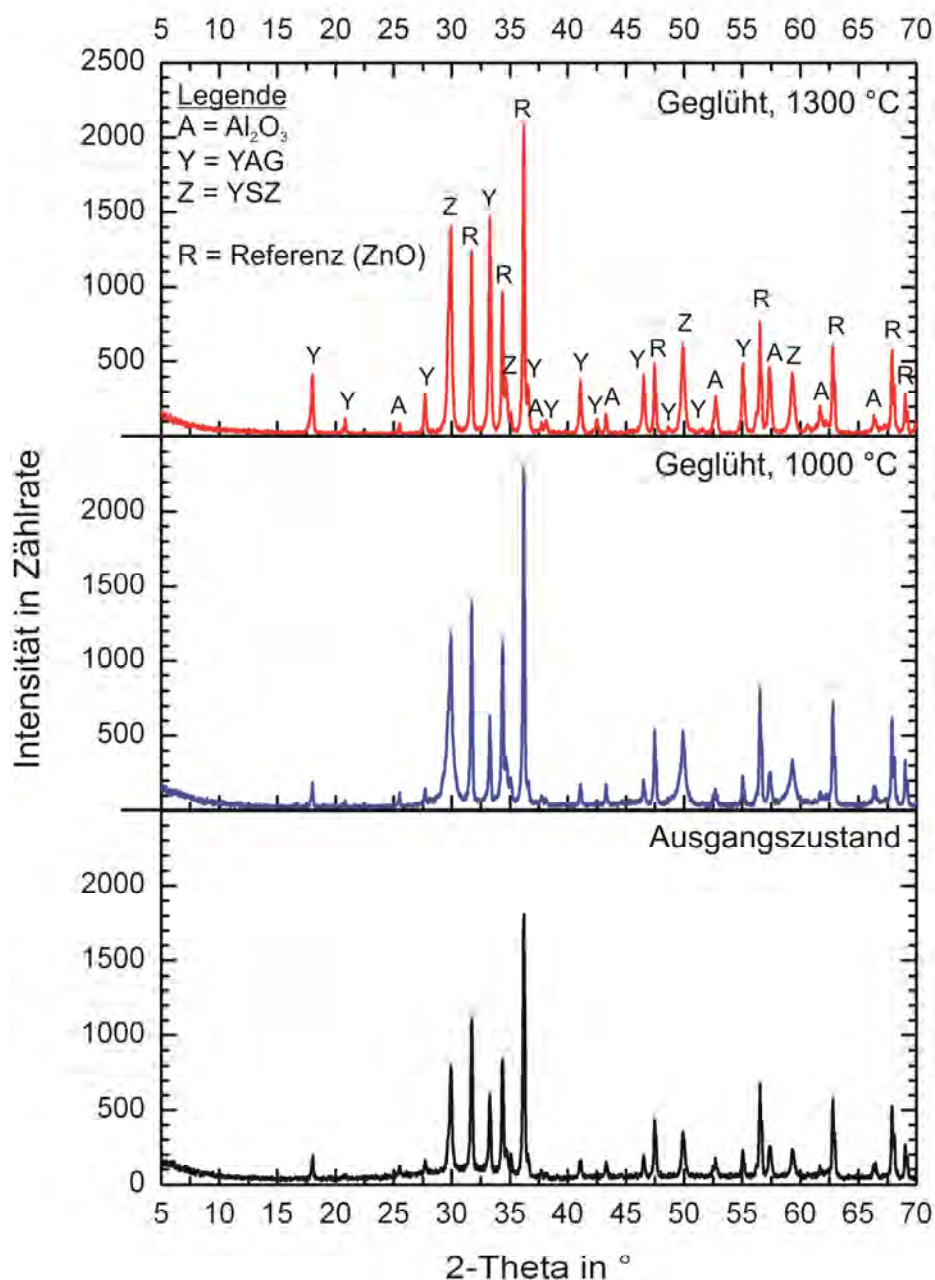


Abbildung 5.28: Röntgenbeugungsdiagramme der Mikrokugeln im Ausgangszustand sowie geglüht bei 1000 °C und 1300 °C

Mit steigender Temperatur der Glühbehandlung sinkt der berechnete amorphe Anteil auf 74 %, bzw. 60 % ab. Der berechnete amorphe Anteil scheint zunächst im Widerspruch zum Gefügebild der bei 1300 °C geglähten Mikrokugeln zu stehen, das deutliche Kristalle zeigt. Es ist jedoch möglich, dass sich in dem Gefüge kleine Kristalle befinden, die mittels der XRD röntgenamorph erscheinen und deshalb zu dem amorphen Anteil beitragen. Eine weitere Möglichkeit ist zudem, dass das amorphe Innere der Mikrokugeln nicht vollständig auskristallisiert, sondern eine amorphe Restphase zurück bleibt.

Um das Auftreten von Peak 1 der DSC-Analyse genauer zu analysieren, wurden von den transparenten Mikrokugeln, welche bei 1000 °C gegläht wurden, mittels des FIB Lamellen präpariert. Zum Vergleich wurden ebenso Lamellen aus den unbehandelten Mikrokugeln präpariert. Abbildung 5.29 zeigt die Gefügebilder der Lamellen, die mit dem STEM-Mode (Scanning Transmission Electron Microscopy) des FESEM erstellt werden.

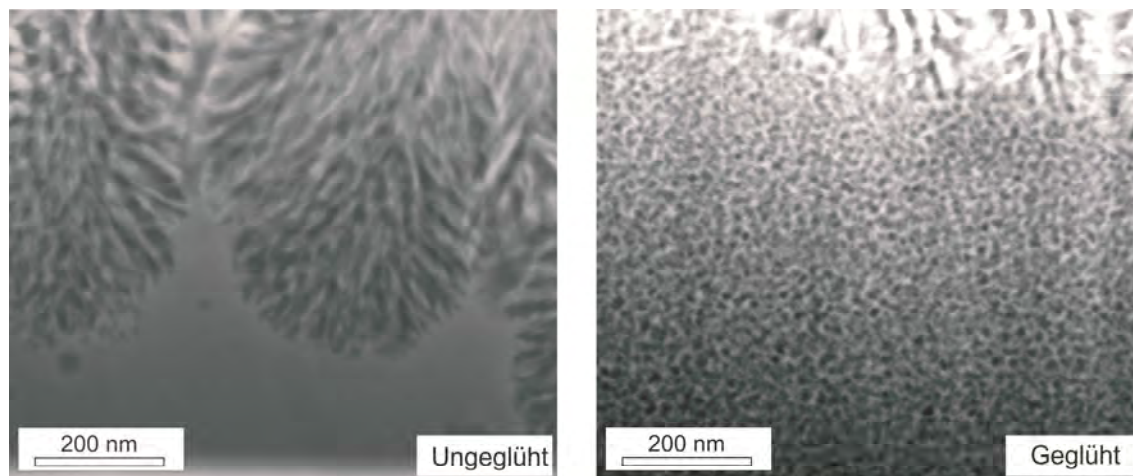


Abbildung 5.29: STEM-Aufnahme der mittels FIB präparierten Lamellen
Links: ungeglüht; Rechts: gegläht bei 1000 °C (FESEM; STEM)

Bei diesem Aufnahme-Modus lässt sich deutlich erkennen, dass bei den Mikrokugeln gegläht bei 1000 °C die Kristallisation stattgefunden hat. Der erste exotherme Peak wird demnach durch eine Kristallisation verursacht, wie es auch in der Literatur beschrieben wurde [5, 105]. Die Lamellen der ungeglühten und geglähten Probe wurden weiterhin im TEM untersucht, um Aussagen über

den kristallinen Zustand der Proben im Randbereich und im Probeninneren zu treffen. Die TEM-Abbildungen der ungeglühten Lamellen sind in Abbildung 5.30 zu sehen, rechts daneben die Beugungsmuster.

Die Beugungsmuster der Randschicht der ungeglühten Probe zeigen Reflexe, welche auf den kristallinen Zustand dieser Randschicht zurückzuführen sind. Durch den amorphen Charakter im Probeninneren zeigen die dort entstandenen Beugungsmuster verwaschene Ringe, die keine Phasenzuordnung erlauben.

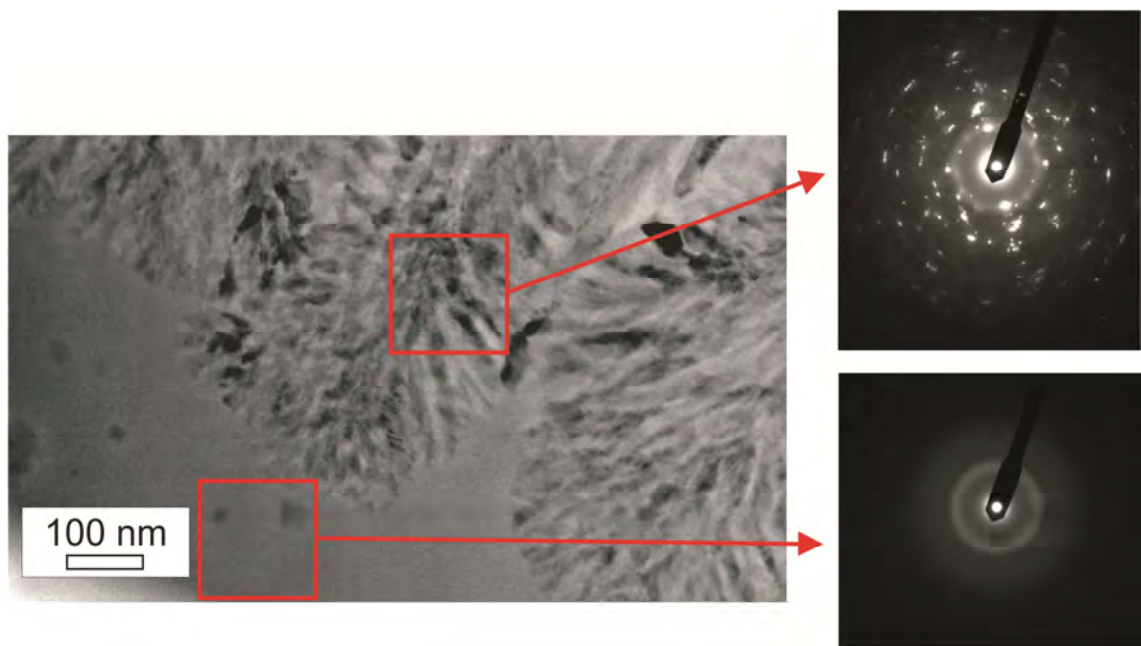


Abbildung 5.30: TEM-Abbildung der ungeglühten Probe mit den Beugungsbildern der kristallinen Randschicht und dem Probeninneren

Als Ergänzung zu der Untersuchung mittels der Mikrosonde (siehe Abbildung 5.23 und Abbildung 5.24) wurde am TEM eine chemische Analyse in nm-Bereich durchgeführt, um eventuelle Konzentrationsunterschiede der Elemente im Rand- und Innenbereich der transparenten Mikrokugel zu detektieren (siehe Abbildung 5.31).

In der kristallinen Randzone zeigt sich bei den Gefügestrukturen mit dunklen Kontrasten ein Intensitätsanstieg des Elements Al, wogegen in den hellen Bereichen die Intensität abfällt. In den hellen Bereichen dagegen liegt eine höhere Intensität von Zr und Y vor. Bewegt sich der Elektronenstrahl von der kristallinen Randzone in den amorphen Innenbereich, so lassen sich keine

größeren Intensitätsschwankungen mehr erkennen. Im Mittelwert sind die Konzentrationen der Elemente im Rand- und Innenbereich vergleichbar, so dass die Ergebnisse der Mikrosonde bestätigt werden. Die oberflächliche Kristallisation der Mikrokugeln beruht demnach nicht auf unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen.

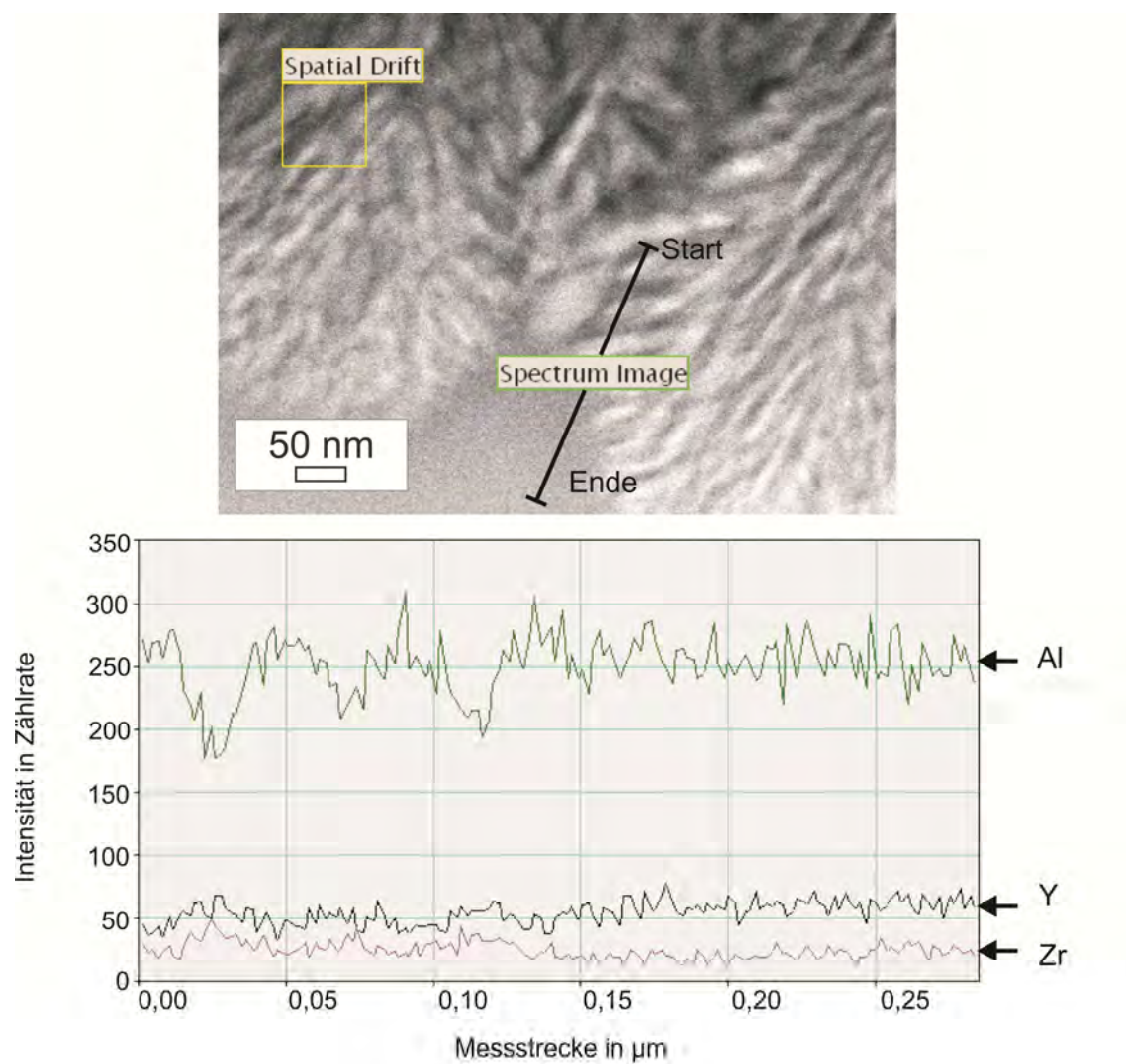


Abbildung 5.31: Oben: STEM-Dunkelfeld-Abbildung der ungeglühten Probe mit dem Übergang vom kristallinen Randbereich zum amorphen Inneren; die schwarze Linie bezeichnet den Bereich des EDX-Linienscans (Der gelbe Kasten „Spatial Drift“ markiert das Fenster für die Probendriftkorrektur)
Unten: Intensitäten der Elemente Al, Y und Zr auf der Länge des EDX-Linienscans

Abbildung 5.32 zeigt die TEM-Abbildung mit den Beugungsmustern der geglähten Lamelle. Wie schon bei der ungeglühten Lamelle zeigen die Beugungsmuster des Randbereichs kristalline Reflexe. In diesem Fall zeigen jedoch auch die Beugungsmuster aus dem Inneren kristalline Reflexe, so dass eine Zuordnung zu den kristallographischen Phasen möglich ist.

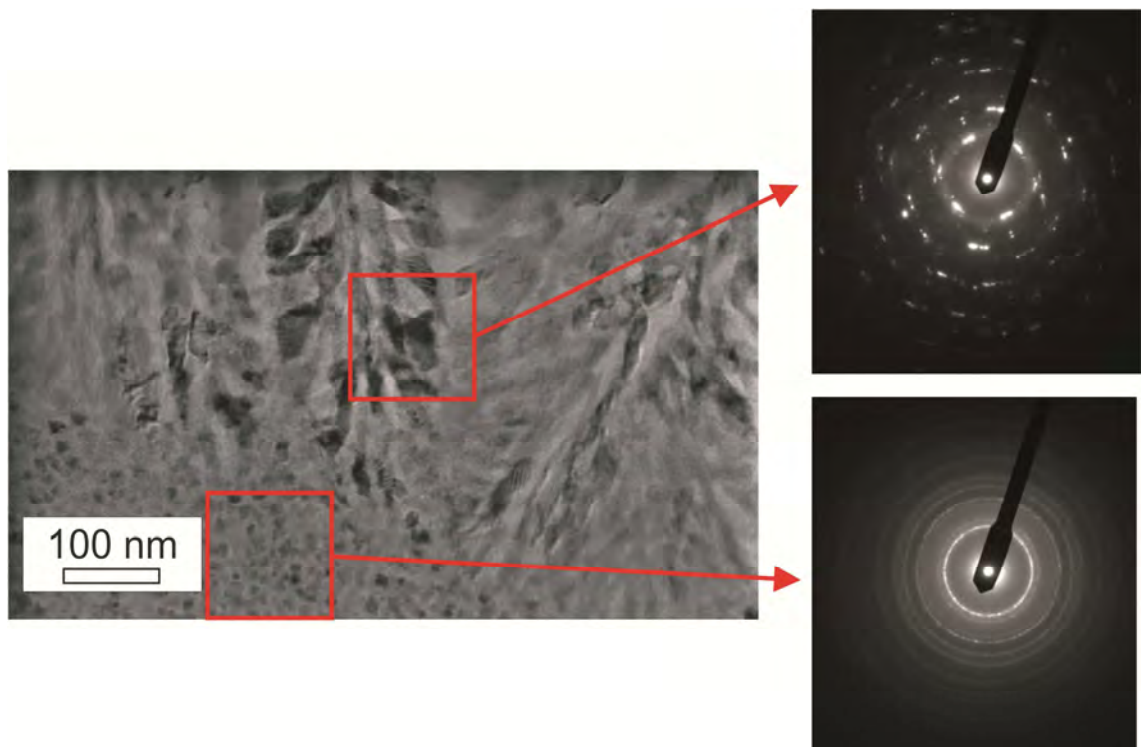


Abbildung 5.32: TEM-Abbildung der geglähten Probe (1000 °C) mit den Beugungsbildern der kristallinen Randschicht und dem Probeninneren

Abbildung 5.33 zeigt die TEM-Abbildung des Innenbereichs der geglähten Probe mit den Konzentrationsverläufen der Elemente Al, Zr, Y und O.

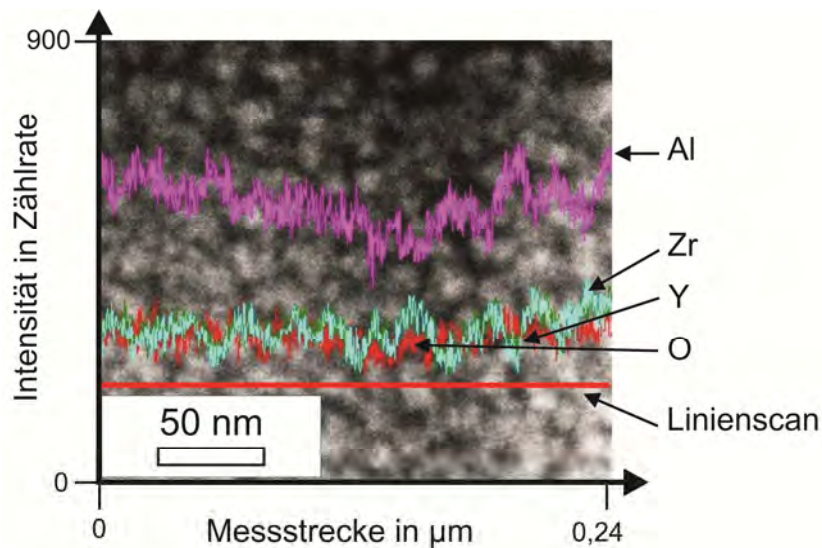


Abbildung 5.33: STEM-Dunkelfeld-Abbildung des feinkristallinen Innenbereichs der geglähten Probe (1000 °C) mit dem EDX-Linienscan und Intensitätsverteilung der Elemente Al (rosa), Zr (türkis), Y (grün) und O (rot)

In den dunklen Bereichen der TEM-Abbildung liegt eine erhöhte Intensität des Elements Al vor, wogegen in den hellen Bereichen die Intensität des Al geringer ist. Die Intensitäten von Zr und Y verhalten sich gegenläufig zu den Intensitäten des Al. Die dunklen, mit Al angereicherten Bereiche weisen amorphe Beugungsmuster auf, wogegen die hellen, mit Y und Zr angereicherten Stellen kristalline Beugungsmuster zeigen. Die Kombination von EDX-Analyse und Abbildungen zeigt, dass sich in dem Probenbereich feinkristalline, mit Y und Zr angereicherte Kristallite um 10 nm Größe in einer amorphen, mit Al angereicherten, Matrix befinden.

Die Netzebenenanalyse bei atomarer Auflösung des hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (HREM) gibt Hinweise darauf, dass eine Kristallisation von YAG und tetragonalem ZrO_2 , welches vermutlich mit Y_2O_3 stabilisiert ist, stattgefunden hat, wodurch der Peak 1 in der DSC-Kurve auftritt. Kristallines Al_2O_3 konnte zu diesem Zeitpunkt in der Probe nicht nachgewiesen werden. Der Temperaturbereich der Al_2O_3 -Kristallisation unterscheidet sich also von dem des YAG bzw. YSZ. *Rosenflanz et al.* stellten die Theorie auf, dass die Kristallisation der Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ gleichzeitig auftritt [5]. Die

vorliegenden Ergebnisse bestätigen diese Annahme bisher nicht. Die Anwesenheit einer amorphen Matrix unterstützt die Ergebnisse der XRD (siehe Abbildung 5.28), in denen auch nach der Glühbehandlung der Mikrokugeln ein amorpher Anteil nachgewiesen wurde.

Im Gegensatz zu Peak 1 besitzt Peak 2 eine größere Halbwertsbreite. Für den exothermen Effekt bei 1170 °C (Peak 2) lassen sich zwei Erklärungen finden. Aufgrund der amorphen Matrix ist die Theorie einer polyamorphen Umwandlung einer metastabilen amorphen Phase in eine stabile amorphe Phase plausibel. Da aber ebenfalls Al_2O_3 auskristallisieren muss, ist es wahrscheinlich, dass der zweite exotherme Effekt durch diese Kristallisation oder durch eine Kombination aus beiden Vorgängen ausgelöst wurde. Für weitere Untersuchungen ist es notwendig, eine Lamelle aus einer geglühten Probe bis zu einer Temperatur oberhalb des zweiten Peaks zu präparieren. Auf diese Weise ließ sich sowohl feststellen, ob die Kristallisation von Al_2O_3 stattgefunden hat, als auch, ob noch eine amorphe Matrix vorliegt, wie es nach den XRD Ergebnissen zu vermuten wäre.

5.2 Herstellung und Charakterisierung der keramischen Sinterkörper

Nach der Charakterisierung werden die lasergefusten Mikrokugeln in einem nächsten Schritt verdichtet. In Anlehnung an die Versuche von *Rosenflanz et al.* soll untersucht werden, ob sich die glasigen Mikrokugeln als Precursor für die Herstellung transparenter (Glas-)Keramiken eignen. Zusätzlich werden Sinterversuche mit kommerziell erhältlichen kristallinen Pulvern der eutektischen Zusammensetzung mit dem Ziel durchgeführt, die Bedeutung des kristallinen Zustandes des Ausgangsmaterials auf das resultierende Gefüge im Vergleich zum amorphen Ausgangszustand der Mikrokugeln zu beschreiben.

5.2.1 Ausgangsmaterialien für die Herstellung der keramischen Sinterkörper

Für die Herstellung der keramischen Sinterkörper wurden das Pulver 1, das Pulver 2 sowie die gefusten Mikrokugeln verwendet. Die Aufbereitung der Ausgangspulver wurde in Kapitel 4.1 beschrieben, die Herstellung der Mikrokugeln in Kapitel 5.1.

Tabelle 5.5: Zusammenfassende Charakterisierung der Ausgangsmaterialien für die Herstellung der keramischen Sinterkörper

	Einheit	Pulver 1	Pulver 2	Mikrokugeln
Zustand	-	Kristallin	Kristallin	Amorph (~85 %)
Partikelgröße	μm	~0,1	~1	~100

Differenzen hinsichtlich
der Größenordnung:

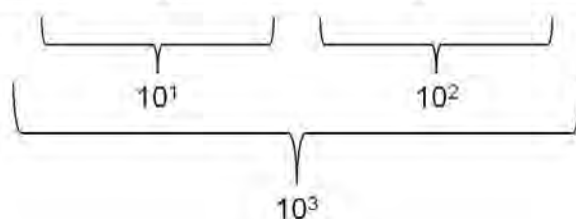


Tabelle 5.5 gibt zusammenfassend die wichtigsten Unterschiede zwischen den Ausgangsmaterialien wieder. Im Gegensatz zu den Pulvern 1 und 2 liegen die Mikrokugeln amorph vor. Prozessbedingt liegen neben den transparenten Mikrokugeln einige opake Mikrokugeln sowie gesinterte Partikel vor. Zudem unterscheiden sich die Ausgangsmaterialien in der Partikelgröße, wodurch sich Einflüsse auf das Sinterverhalten erwarten lassen.

5.2.2 Phasenzusammensetzung der keramischen Sinterkörper

Die Phasenzusammensetzung der keramischen Sinterkörper wurde mittels der Rietveld-Methode bestimmt.

Pulver 1 sowie Pulver 2 bestehen aus Al_2O_3 , Y_2O_3 und ZrO_2 . Im Gegensatz zu Pulver 1 und 2 enthalten die Mikrokugeln aufgrund der Restkristallinität bereits die Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ, weshalb die Umwandlungsreaktionen von Al_2O_3 und Y_2O_3 zu YAG aufgrund des Schmelz- und Erstarrungsprozesses schon vor der eigentlichen Temperaturbehandlung abgeschlossen ist.

Nach der Herstellung der keramischen Sinterkörper werden unabhängig vom Ausgangsmaterial die Phasen Al_2O_3 , YAG und Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) detektiert. Das Al_2O_3 liegt in der rhomboedrischen α -Modifikation und das YSZ in der tetragonalen Modifikation vor. Die Röntgenbeugungsdiagramme der keramischen Sinterkörper in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

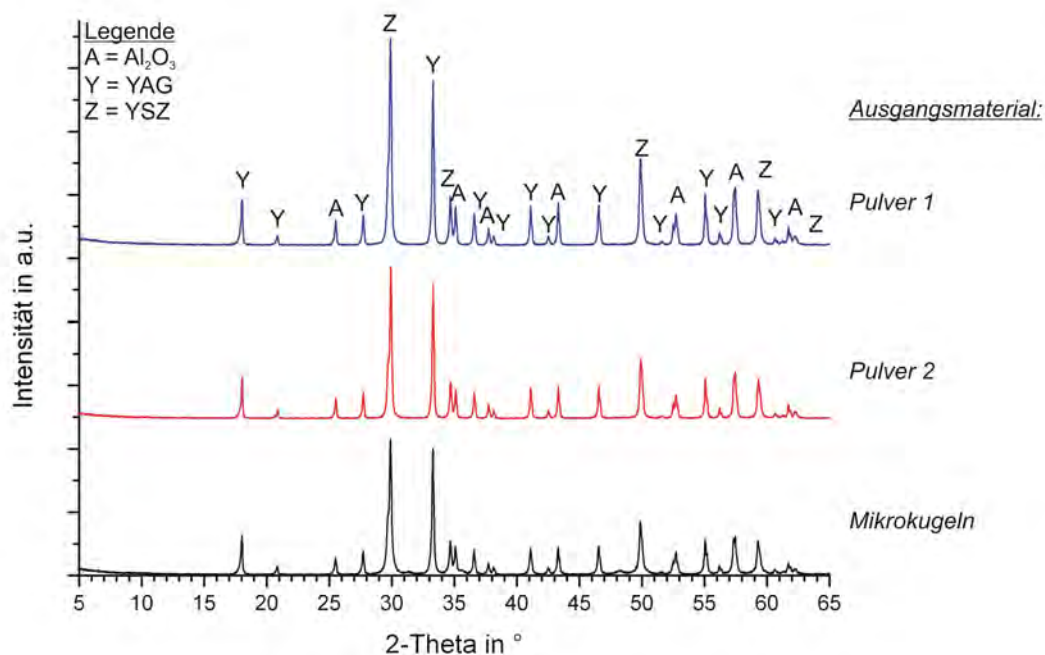


Abbildung 5.34: Phasenanalyse der keramischen Sinterkörper in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial;
Pulver 1: Oben, blau; Pulver 2: Mitte, rot; Mikrokugeln: Unten, schwarz

Tabelle 5.6 gibt die Zusammensetzungen der keramischen Sinterkörper in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial wieder.

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der keramischen Sinterkörper in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial (bestimmt nach der Rietveld-Methode)

	Pulver 1	Pulver 2	Mikrokugeln
Al ₂ O ₃ (Gew. %)	39,3	44,0	42,4
YAG (Gew. %)	37,5	36,0	38,4
YSZ (Gew. %)	23,2	20,0	19,2
Theoretische Dichte (g/cm³)	4,55	4,48	4,49

Wie man in Tabelle 5.6 sehen kann, treten bei der Zusammensetzung der keramischen Sinterkörper leichte Schwankungen auf. Im Rahmen der

Messgenauigkeit können die Zusammensetzungen der keramischen Sinterkörper jedoch als identisch angesehen werden.

In der Literatur finden sich Angaben hinsichtlich der Zusammensetzung des ternären Eutektikums nach der gerichteten Erstarrung in Vol. % [92, 94, 107]. Werden die nach der Rietveld-Methode ermittelten Zusammensetzungen ebenso in Vol % umgerechnet, ergeben sich die in Tabelle 5.7 ersichtlichen Zusammenhänge.

Tabelle 5.7: Zusammensetzung der keramischen Sinterkörper in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial im Vergleich mit Literaturdaten

	Pulver 1	Pulver 2	Mikrokugeln	<i>Zhang et al. [107]</i>	<i>Ester et al. [94]</i>	<i>Oliete et al. [92]</i>
Al ₂ O ₃ (Vol. %)	45	50	48	40	40	40
YAG (Vol. %)	38	36	38	43	39	42
YSZ (Vol. %)	17	14	14	17	21	18

Im Vergleich zu den gerichtet erstarrten ternären Eutektika besitzen die in dieser Arbeit hergestellten Proben höhere Anteile an Al₂O₃, diese lagen in der angegebenen Literatur bei 40 Vol. %. Im Falle von YAG und YSZ schwankten die Werte zwischen 39 und 43, bzw. 17 und 21 Vol. %. Bei den in dieser Arbeit hergestellten Proben liegt der Anteil der YAG-Phase im Bereich der Literaturdaten. Hinsichtlich der YSZ-Phase besitzen die aus den Mikrokugeln hergestellten Proben tendenziell einen geringeren Anteil. In der Literatur wurde die YSZ-Phase als kubische Phase beschrieben, wogegen sie in den keramischen Sinterkörpern dieser Arbeit als tetragonal identifiziert wurde [92, 94, 107].

5.2.3 Untersuchung des Sinterverhaltens der Ausgangsmaterialien

Die Ausgangsmaterialien wurden mittels der thermisch-mechanischen Analyse (TMA) untersucht, um das Sinterverhalten zu ermitteln (siehe Abbildung 5.35).

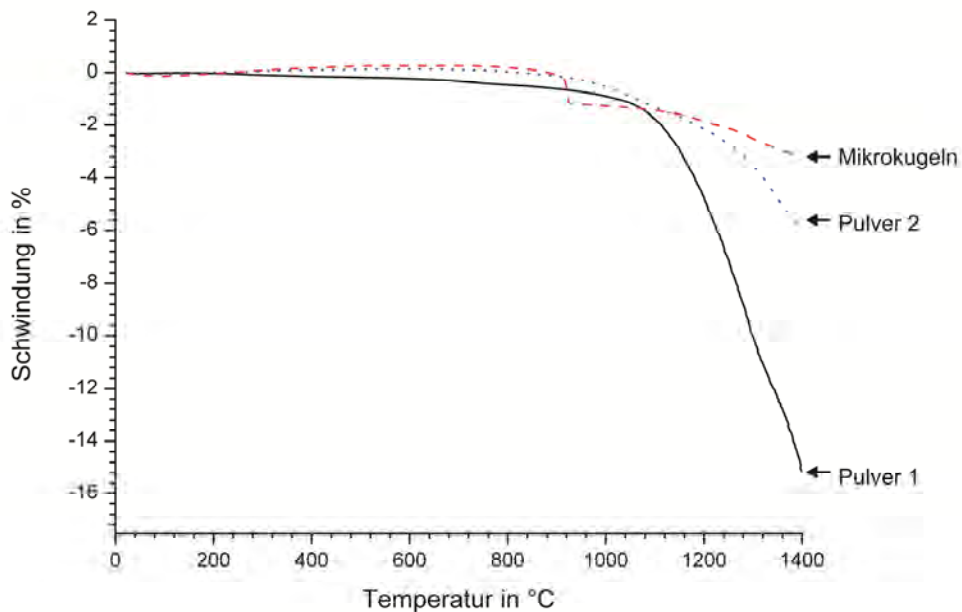


Abbildung 5.35: Untersuchung des Sinterverhaltens der Ausgangsmaterialien mittels der TMA (Heizrate 10 K/min)

Die Schwindung des Pulvers 1 beginnt bei ca. 1100 °C und beträgt bei 1400 °C 15 %. Im Fall des Pulvers 2 setzt die Schwindung zwar im selben Temperaturbereich ein, die Volumenverminderung ist im Vergleich zu Pulver 1 bei gleicher Temperatur geringer. Zudem beträgt die Schwindung bei 1400 °C lediglich 6 %. Die Schwindungskurve der Mikrokugeln weist bei 910 °C einen Volumensprung von etwa einem Prozent auf. Sie verläuft flacher als die der beiden Pulvermischungen, was auf einen späteren Sinterbeginn hinweist. Bei 1400 °C beträgt die Schwindung knapp 3,5 %.

Die treibende Kraft für das Sintern ist die Abnahme der Oberflächenenergie. Mit steigendem Partikelradius verringert sich die Oberfläche, was gleichzeitig eine Reduktion der Oberflächenenergie und somit der treibenden Kraft zur Folge hat [23]. Tabelle 5.5 zeigt die Partikelgrößen der Ausgangsmaterialien. Pulver 1

besitzt die kleinste Partikelgröße, wodurch sich die im Vergleich zu den anderen beiden Materialien höhere Sinterneigung erklären lässt. Aufgrund der hohen Partikelgröße der Mikrokugeln ist deren Sinteraktivität nur gering. Es muss an dieser Stelle beachtet werden, dass die Mikrokugeln mittels eines Mörsers zerkleinert wurden, um eine Verpressbarkeit des Materials zu erzielen. Die unbehandelten Mikrokugeln müssten demnach eine noch geringere Schwindung aufweisen. Während Pulver 1 und 2 eine kontinuierliche Schwindungskurve zeigen, weist die TMA-Kurve der Mikrokugeln einen reproduzierbaren Volumensprung bei 910 °C auf (siehe Abbildung 5.36).

Bei einer Kristallisation erfolgt aufgrund der höheren Dichte der kristallinen Phase im Vergleich zu der amorphen Phasen eine Volumenabnahme [1, 25]. Der Volumensprung unterstützt daher die Ergebnisse der Transmissionselektronenmikroskopie, dass bei 910 °C eine Kristallisation des Materials auftritt

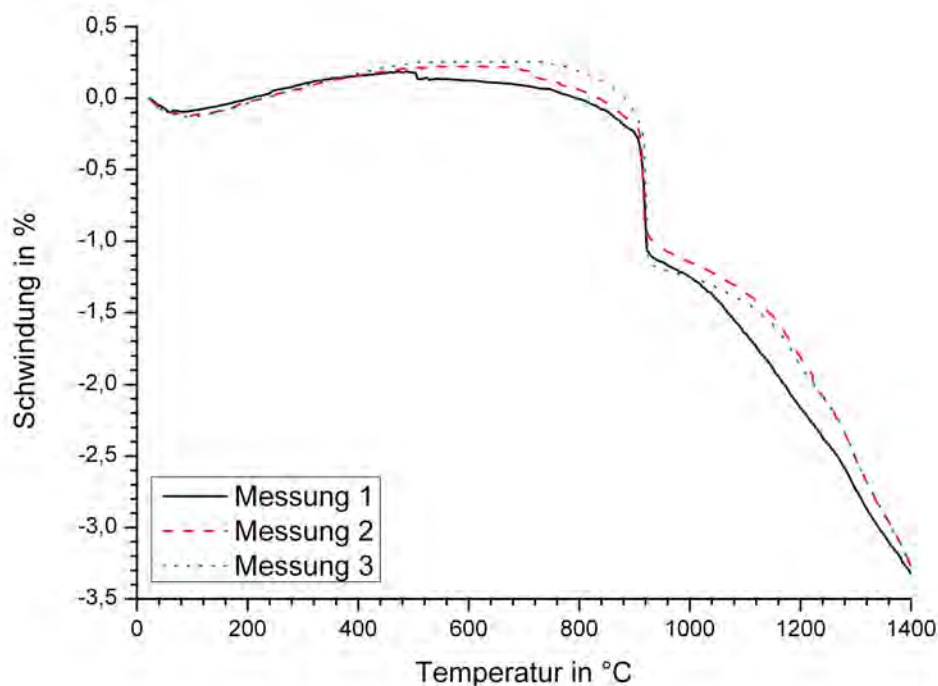


Abbildung 5.36: Reproduzierbarkeit des Volumensprungs der Mikrokugeln (Heizrate 10 K/min)

5.2.4 Herstellung der keramischen Sinterkörper

Herstellung aus Pulver 1

Das Pulver 1 wurde über Sintern unter Atmosphärendruck und Heißpressen verarbeitet. Die Entwicklung der Dichten beim Sinterprozess in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und –zeit ist in Abbildung 5.37 zu sehen.

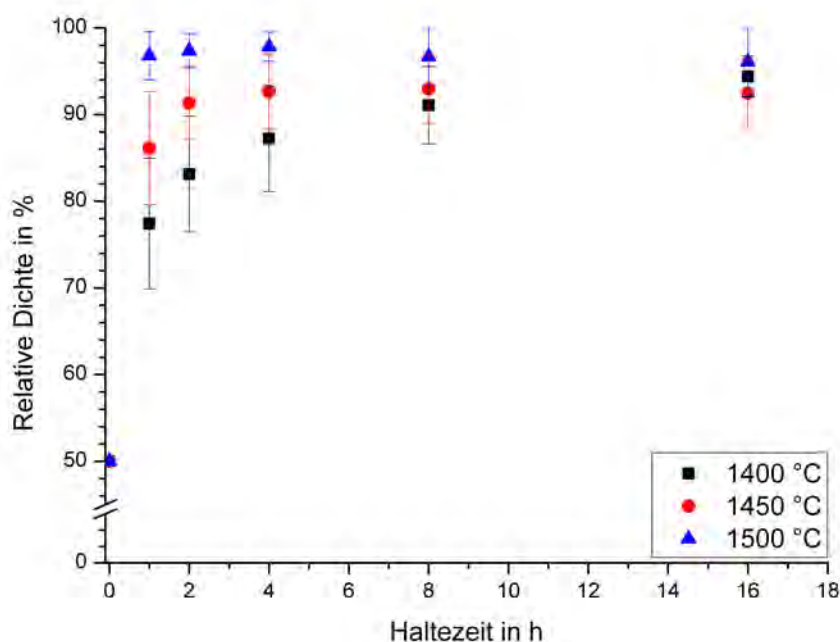


Abbildung 5.37: Dichteentwicklung des Pulvers 1 während des Sintervorgangs in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und –zeit (Abbruchbrände)

Bei dem drucklosen Sintern im Kammerofen gelang die Herstellung einer dichten Probe nach einer Stunde bei 1500 °C. Weder bei 1400 °C noch bei 1450 °C konnten nach 16 Stunden Sinterzeit dichte Probenkörper erhalten werden.

Zusätzlich zu dem drucklosen Sintern in einem Kammerofen wurde das Pulver 1 über Heißpressen verarbeitet, wodurch der Einfluss eines äußeren Druckes auf die erforderlichen Sintertemperaturen und –zeiten zur Herstellung einer dichten Probe im Vergleich zum drucklosen Sintern ermittelt werden sollte. Für diese Versuche wurde kein Grün-, sondern ein Schüttkörper verwendet.

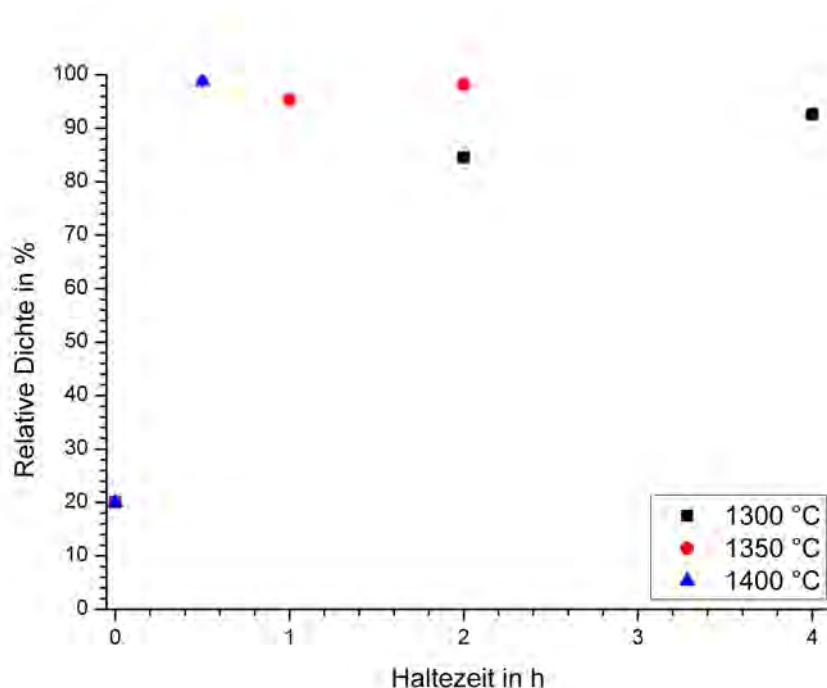


Abbildung 5.38: Dichteentwicklung des Pulvers 1 während des Heißpressens in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit

Bei dem Einsatz der Heißpresse gelang die Herstellung einer dichten Probe sowohl nach einer Stunde bei 1350 °C als auch nach einer halben Stunde bei 1400 °C. Es zeigt sich, dass unter Einsatz des Heißpressens eine Verringerung der Sintertemperatur bzw. -zeit für die Herstellung einer dichten Probe möglich ist. In der Literatur wird beschrieben, dass durch das Aufbringen eines äußeren Druckes die Sinteraktivität erhöht wird, wodurch sich die niedrigere Sintertemperatur und die kürzere Sinterzeit erklären lassen. Zu der in Gleichung 2.1 enthaltenen treibenden Kraft γ wird der äußere Druck p addiert, was in einer Erhöhung der Sinteraktivität resultiert [1, 23, 28].

Herstellung aus Pulver 2

Das Pulver 2 wurde über Sintern unter Atmosphärendruck verarbeitet.

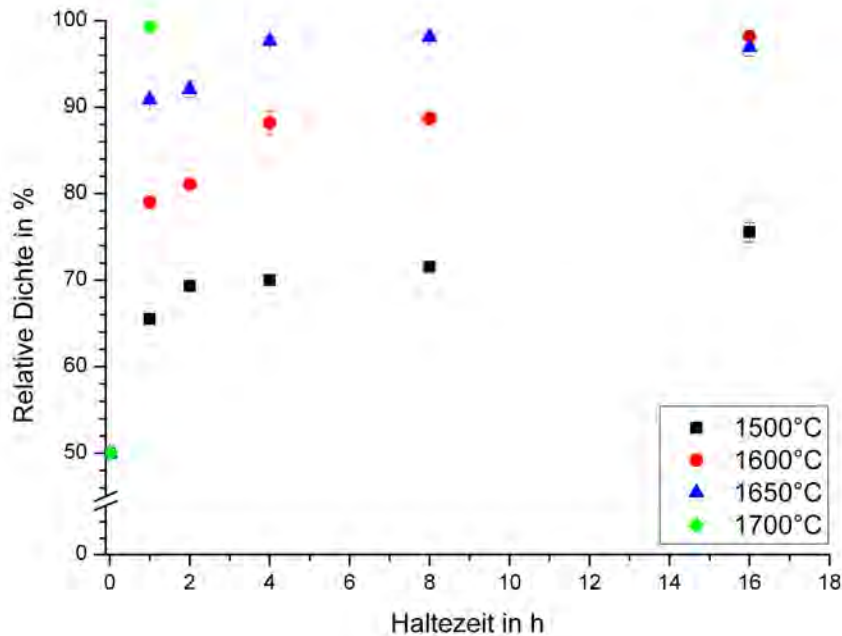


Abbildung 5.39: Dichteentwicklung des Pulvers 2 während des Sintervorgangs in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und -zeit (Abbruchbrände)

Bei einer Sintertemperatur von 1600 °C konnte erst nach 16 Stunden eine dichte Probe erhalten werden. Durch Erhöhung der Sintertemperatur auf 1650 °C bzw. 1700 °C wurde die Sinterzeit auf vier Stunden bzw. eine Stunde für den Erhalt einer dichten Probe reduziert.

Im Gegensatz zum Pulver 1 waren bei diesem Ausgangsmaterial höhere Sintertemperaturen für die Herstellung einer dichten Probe notwendig, was auf die zehnfach größeren Partikel des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist.

Herstellung aus Mikrokugeln

Die Mikrokugeln wurden über Sintern, Heißpressen und Spark Plasma Sintern verarbeitet.

Durch Anwendung des konventionellen Sinterprozesses konnte keine dichte Probe hergestellt werden. Auch nach dem einstündigen Sintern bei 1600 °C gelang die Herstellung eines handhabbaren Sinterkörpers der Probe nicht. Es

kam zu keiner Verbindung zwischen den Mikrokugeln, so dass keine Bestimmung der Dichte möglich war. Wie anhand der TMA-Messung zu sehen ist (siehe Abbildung 5.35), zeigen die Mikrokugeln einen verzögerten Sinterbeginn im Vergleich zu den Pulvern 1 und 2. Die Ergebnisse der TMA-Messung sowie der Sinterversuche führen zu dem Schluss, dass die Sinteraktivität der Mikrokugeln zu gering ist, um über einen konventionellen Sintervorgang eine dichte Probe zu erzeugen. Aus diesem Grund wurde bei den weiteren Versuchen ein zusätzlicher äußerer Druck zur Erhöhung der Sinteraktivität aufgebracht. Die Dichteentwicklung der heißgepressten Mikrokugeln ist in Abbildung 5.40 zu sehen.

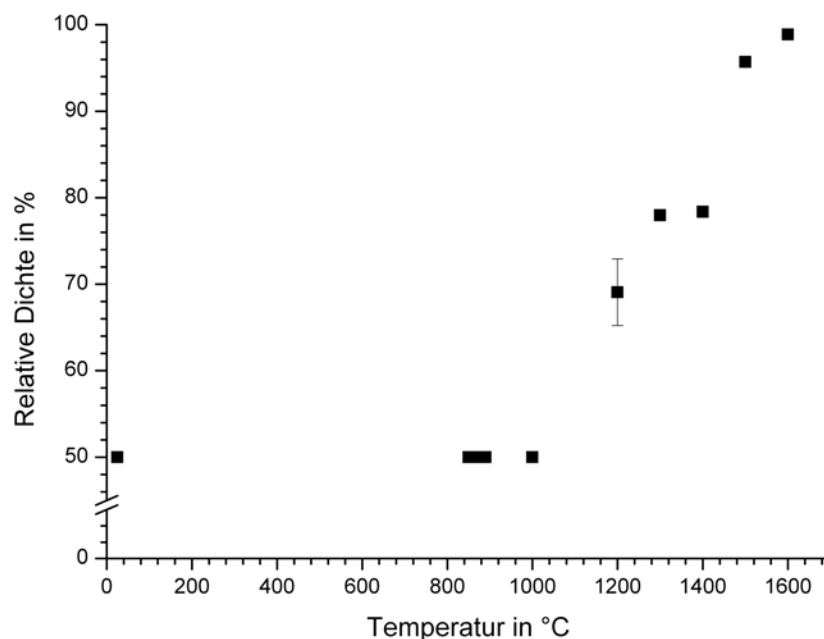


Abbildung 5.40: Dichteentwicklung der Mikrokugeln während des Heißpressens in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei einer Haltezeit von einer Stunde

Handhabbare Proben konnten ab einer Heißpresstemperatur von 1200 °C erhalten werden.

Das Heißpressen bei 1500 °C für eine Stunde führte zu einer dichten Probe. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur um 100 °C konnte die Dichte auf knapp 99 % gesteigert werden.

Dieses Ergebnis widerspricht jedoch der in der Literatur angegebenen Theorie für das Verdichtungsverhalten [5]. In der DSC-Kurve der Mikrokugeln (siehe Abbildung 5.26) sind ein Glasübergangspunkt und zwei exotherme Peaks erkennbar. Anhand der TEM-Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass Peak 1 durch einen Kristallisationsvorgang hervorgerufen wurde. Bei Peak 2 handelt es sich vermutlich um eine polyamorphe Umwandlung. Nach den DSC-Untersuchungen findet der Glasübergang bei 885 °C und die Kristallisation bei 910 °C statt.

In der Literatur wird beschrieben, dass amorphe Mikrokugeln über Heißpressen verdichtet wurden, ohne dass dabei Kristallisation auftrat [5]. Der geeignete Temperaturbereich dafür ist der zwischen dem Glasübergang und der Kristallisation, welcher als kinetisches Fenster bezeichnet wird [5, 6]. In der vorliegenden Arbeit ergibt sich aus der Temperaturdifferenz zwischen dem Glasübergang und der Kristallisation ein kinetisches Fenster von 25 °C.

Das kinetische Fenster betrug bei *Rosenflanz et al.* sowohl für das binäre Eutektikum AY (Al_2O_3 - Y_2O_3) als auch für das ternäre Eutektikum AYZ 45 °C [5]. Innerhalb dieses Fensters gelang die Verdichtung der amorphen Mikrokugeln unter einem uniaxialen Druck von 34 MPa bei 925 °C, ohne dabei eine Kristallisation zu induzieren. Durch den Einsatz von La_2O_3 anstelle von Y_2O_3 wurde das kinetische Fenster von 45 °C auf 75 °C erweitert. Im ternären Eutektikum ALZ (Al_2O_3 - La_2O_3 - ZrO_2) erfolgte die Herstellung einer amorphen Probe aus den amorphen Mikrokugeln über Heißpressen bei einer Temperatur von 905 °C, einem Druck von 34 MPa und einer Haltezeit von sechs Minuten. Durch die Erhöhung der Haltezeit auf 20 Minuten erfolgte die Kristallisation der amorphen Probe zu einer nanokristallinen Glaskeramik. Die Herstellung von amorphen Mikrokugeln der binären eutektischen Zusammensetzung AY wurde ebenso von *Prnová et al.* untersucht. Das ermittelte kinetische Fenster lag bei 40 °C [7, 8]. Die Verdichtungsversuche erfolgten unter einem uniaxialen Druck von 30 MPa bei 840 °C (unterhalb des Glasübergangspunktes) und 900 °C (zwischen Glasübergangs- und Kristallisationspunkt). Eine Haltezeit wurde von den Autoren nicht angegeben. In beiden Fällen wurde zwar die Verdichtung erreicht, jedoch trat Kristallisation auf [8].

Im Gegensatz zu den in der Literatur verwendeten Drücken von 34 und 30 MPa [5, 8] betrug der uniaxiale Druck während des Heißpressens hier 18 MPa. Zudem betrug die Haltezeit während des Heißpressens eine Stunde im Gegensatz zu sechs Minuten, die bei *Rosenflanz et al.* für die kristallisationsfreie Verdichtung angewandt wurden. Geht man jedoch davon aus, dass eine Verlängerung der Haltezeit innerhalb des kinetischen Fensters zu einer Verdichtung mit nachfolgender Kristallisation führt, so hätte das Resultat eine kristallisierte opake Probe sein müssen, wie es auch von *Prnová et al.* beobachtet wurde.

Eine Möglichkeit für das ungenügende Ergebnis der Verdichtungsversuche innerhalb des kinetischen Fensters könnte eine schnell ablaufende Kristallisation sein, so dass dem Material keine Zeit für ein viskoses Fließen bleibt. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Verdichtungsversuche mittels einer Spark Plasma Sinteranlage unter einem Druck 34 MPa durchgeführt. Die erzielbaren Aufheizraten liegen mit 100 K/min deutlich über den Heizraten der Heißpresse. Es wurden zwei Versuche durchgeführt. Der erste lag mit einer Zieltemperatur von 900 °C innerhalb des kinetischen Fensters und der zweite mit einer Zieltemperatur von 1600 °C bei der Temperatur, die auch beim Heißpressen zu einer dichten Probe führte. Das Spark Plasma Sintern bei 900 °C führte zu keiner dichten Probe, die Mikrokugeln lagen nach dem Versuch ohne Verbindung vor. Nach dem Spark Plasma Sintern bei 1600 °C besaß der keramische Sinterkörper eine vergleichbare Dichte zu der bei 1600 °C heißgepressten Probe. Die höheren Aufheizraten führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Als problematisch könnte sich bei den angewandten Prozessbedingungen der Anteil an opaken Mikrokugeln sowie gesinterten Partikeln erwiesen haben, die aufgrund ihres kristallinen Charakters keinen Glasübergang besitzen und somit kein viskoses Fließen aufweisen. Da der amorphe Anteil nach der Röntgenbeugungsanalyse jedoch 85 % beträgt, hätten sich zumindest Tendenzen hinsichtlich der Verdichtung erkennen lassen müssen.

Abbildung 5.41 zeigt die Mikrokugeln nach der Temperaturbehandlung bei 890 °C (linkes Bild) und 1000 °C (rechtes Bild). Die bei 890 °C behandelte

Probe lag innerhalb des kinetischen Fensters. Zwischen den Mikrokugeln sind keine Sinterhalse, die auf eine Verdichtung hindeuten würden, zu erkennen.

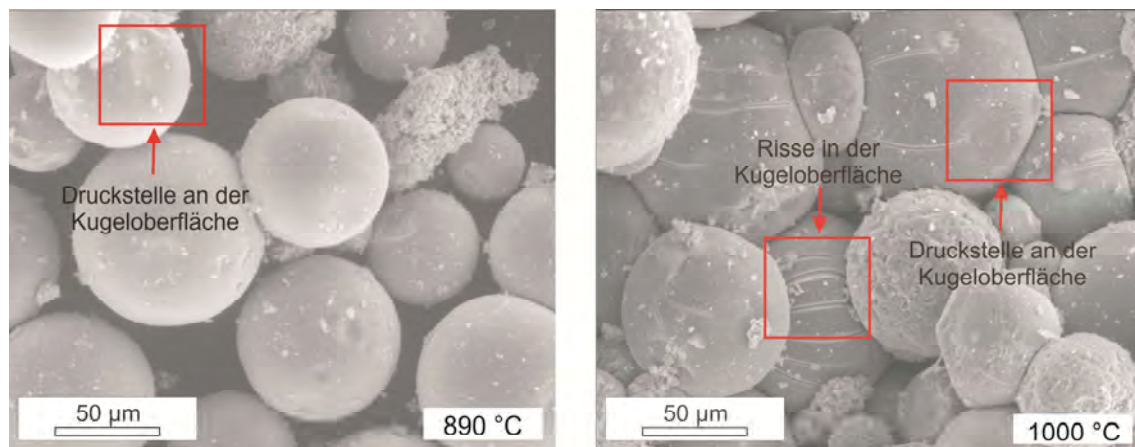


Abbildung 5.41: Aufnahmen der heißgepressten Mikrokugeln nach 890 °C (links) und 1000 °C (rechts) nach einer Stunde bei 18 MPa (REM, SE)

An einigen Kugeln sind jedoch Druckstellen zu erkennen, die durch ein Erweichen hätten verursacht sein können. Die bei 1000 °C behandelten Kugeln lagen im Temperaturbereich des ersten exothermen Peaks der DSC-Kurve. Wie schon bei 890 °C zeigen sich keine Sinterhalse zwischen den Mikrokugeln. Die transparenten Mikrokugeln (erkennbar an der glatten Oberfläche) weisen Druckstellen und zudem Risse an der Oberfläche auf. Wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben wurde, besitzen die transparenten Kugeln zwar ein amorphes Inneres, jedoch eine kristalline Randschicht. Es ist zu vermuten, dass das amorphe Innere der Kugeln zu erweichen beginnt, die kristalline Randschicht jedoch keinen Glasübergangspunkt besitzt und somit nicht erweicht. Gibt das amorphe Innere bei Erreichen des Glasübergangspunktes nach, so verliert die Kugel Stabilität, was zu Rissen in der kristallinen Randzone führt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass eine Verdichtung über viskoses Fließen innerhalb des kinetischen Fensters aufgrund der kristallinen Randschicht nicht möglich ist.

Vergleich der Ausgangsmaterialien

Bei der Betrachtung des Sinterverhaltens zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Ausgangsmaterialien, wie auch schon anhand der TMA (siehe Abbildung 5.35) vermutet werden konnte. Für die Pulver 1 und 2 reichte das Sintern unter Atmosphärendruck zur Herstellung dichter Körper aus. Im Falle der Mikrokugeln dagegen war eine Verdichtung ohne zusätzlichen äußeren Druck nicht möglich. Besonders deutlich war der Unterschied zwischen den heißgepressten Mikrokugeln und dem heißgepressten Pulver 1 zu erkennen. Bei Pulver 1 war für die Herstellung einer dichten Probe eine halbe Stunde bei 1400 °C ausreichend, wogegen bei den Mikrokugeln unter Verdopplung der Sinterzeit bei gleichbleibender Temperatur lediglich 78 % der theoretischen Dichte erreicht werden konnten. Eine vergleichbare Dichte konnte nur durch Erhöhung der Sintertemperatur um 200 °C erhalten werden.

Zhang et al. untersuchten das Sinterverhalten unter Atmosphärendruck im System Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 als Funktion des Al_2O_3 -Gehalts bis 30 Mol. %. In dieser Arbeit wurden vollständig verdichtete Proben nach einer Sinterung von vier Stunden bei 1200 °C an Proben erreicht, die kein Al_2O_3 enthielten. Unter den gleichen Sinterbedingungen führte eine Zugabe von 5 Mol. % Al_2O_3 zu einer Dichte von 99 %, bei einer Zugabe von 30 Mol. % betrug die erzielte Dichte nur noch 80 %. Die Autoren schlussfolgerten, dass durch die Zugabe von Al_2O_3 die Verdichtung erschwert wird und zudem das Kornwachstum gehemmt wird [56]. Ähnliche Ergebnisse wurden von *Srdić et al.* beobachtet [108].

Die benötigten Temperaturen für die Herstellung dichter Proben aus den verwendeten Ausgangsmaterialien liegen deutlich höher als die in der Literatur angegebenen. Zurückführen lässt sich dieses zum einen auf den höheren Al_2O_3 -Gehalt im Vergleich zu den beiden anderen Studien und zum anderen auf die höhere Partikelgröße der Ausgangsmaterialien. Dieses wird besonders im Fall der Mikrokugeln deutlich. Anstelle der erwarteten Verdichtung bei 900 °C für eine amorphe Probe gelang die Herstellung fester Proben erst ab 1200 °C unter der Einwirkung eines äußeren Druckes.

5.2.5 Gefügeentwicklung und Korngröße der keramischen Sinterkörper

Herstellung aus Pulver 1

Abbildung 5.42 zeigt die resultierende Mikrostruktur des keramischen Sinterkörpers aus Pulver 1. Für die Herstellung wurden die Bedingungen gewählt, mittels derer innerhalb kürzester Zeit und niedrigster Temperatur dichte Proben erhalten werden konnten. Im Falle der gesinterten Probe war dies nach einer Stunde bei 1500 °C der Fall, im Falle der heißgepressten Probe nach einer halben Stunde bei 1400 °C.

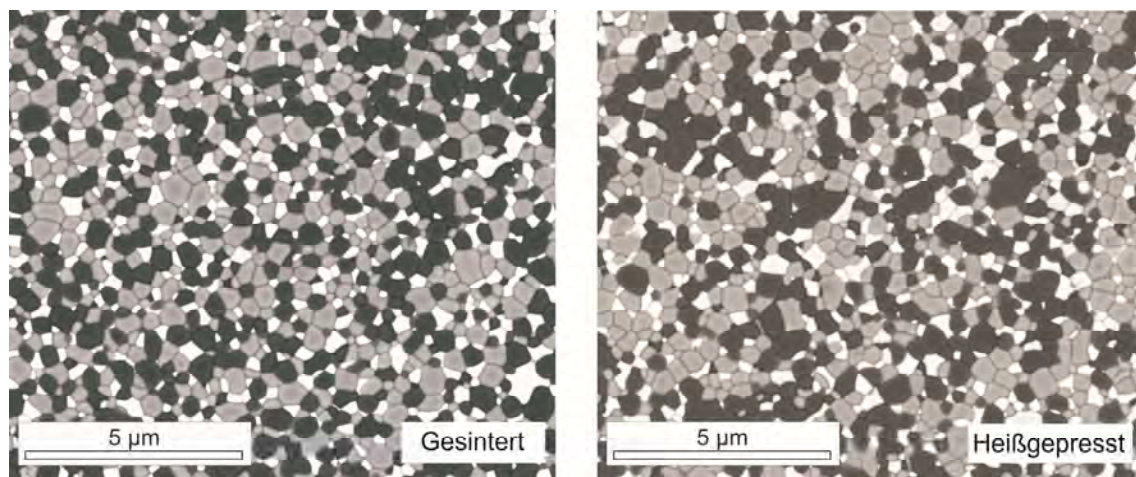


Abbildung 5.42: Vergleich einer gesinterten (links) und einer heißgepressten (rechts) Probe aus dem Pulver 1; Schwarz: Al_2O_3 ; Grau: YAG; Weiß: YSZ (FESEM; BSE, poliert, thermisch geätzt, bedampft)

Das Gefüge der keramischen Sinterkörper besteht unabhängig von der Herstellungsart aus den Phasen Al_2O_3 (schwarze Körner), YAG (graue Körner) sowie YSZ (weiße Körner), welche gleichmäßig im Gefüge verteilt sind.

Die Korngrößen der dichten Proben in Bezug auf die einzelnen Phasen sind in Tabelle 5.8 zu sehen.

Tabelle 5.8: Korngrößen der aus Pulver 1 hergestellten dichten keramischen Sinterkörper

		Gesintert	Heißgepresst
Al ₂ O ₃	(μm)	0,55 ± 0,02	0,50 ± 0,02
YAG	(μm)	0,56 ± 0,04	0,43 ± 0,03
YSZ	(μm)	0,46 ± 0,02	0,38 ± 0,03

Für die Beobachtung des Kornwachstums wurde das Pulver 1 bei 1500 °C unter Atmosphärenbedingungen bis zu 96 Stunden gesintert. Die Entwicklung der Mikrostruktur wird in Abbildung 5.43 gezeigt.

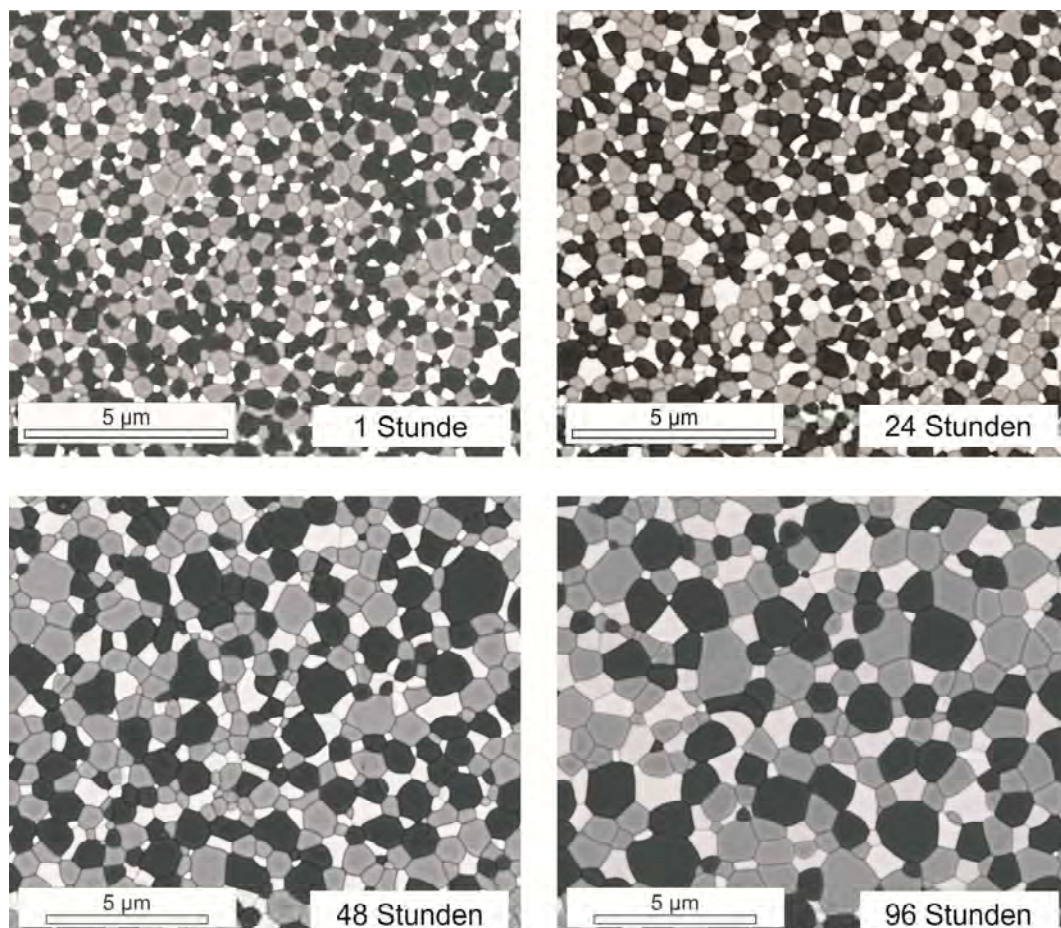


Abbildung 5.43: Veränderung der Mikrostruktur mit steigender Sinterzeit in Stunden bei einer Sintertemperatur von 1500 °C; Schwarz: Al₂O₃; Grau: YAG; Weiß: YSZ (FESEM; BSE, poliert, thermisch geätzt, bedampft) (Ausgangsmaterial: Pulver 1)

Nach einer Sinterzeit von einer Stunde liegen die mittleren Korngrößen bei ca. 0,5 μm. Bis hin zu 24 Stunden ist die Mikrostruktur relativ stabil, darüber

hinaus erfolgt eine Vergrößerung der Körner bis hin zu $1,1\text{ }\mu\text{m}$ für YSZ und $1,8\text{ }\mu\text{m}$ für Al_2O_3 und YAG (siehe Abbildung 5.44). Auch bei den Langzeituntersuchungen weist YSZ weiterhin die kleinsten Körner auf. Bei den Sinterzeiten zwischen 20 und 80 Stunden zeigt die Al_2O_3 -Phase ein stärkeres Kornwachstum, bei weiterer Erhöhung der Sinterzeit liegen die Korngrößen von Al_2O_3 und YAG im selben Bereich.

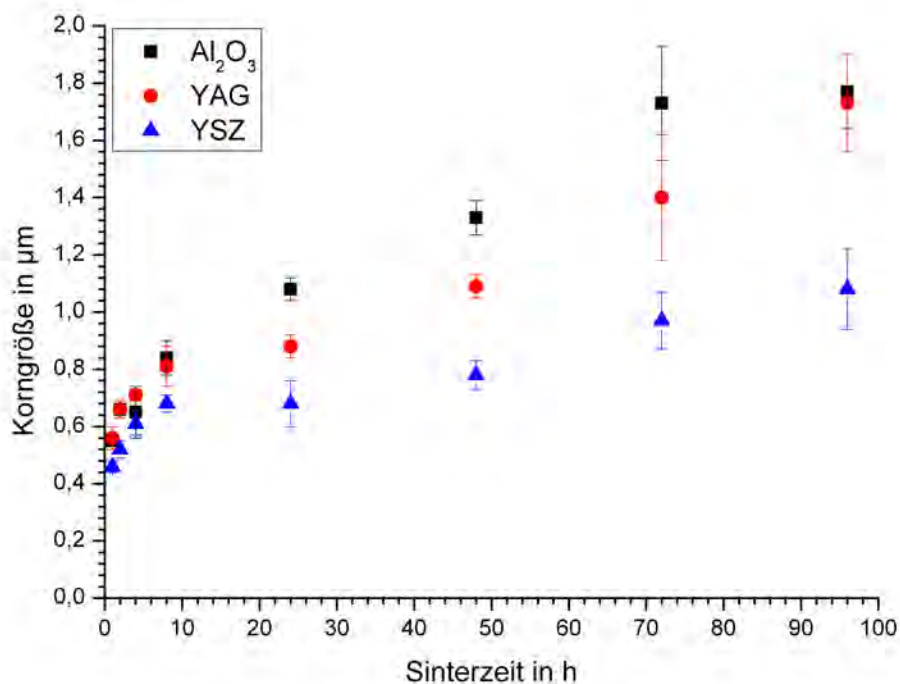


Abbildung 5.44: Entwicklung der Korngrößen in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei einer Temperatur von $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (Ausgangsmaterial: Pulver 1)

Im Vergleich beträgt das prozentuale Kornwachstum ausgehend von einer Stunde Sinterzeit bei der Verlängerung der Sinterzeit auf 96 Stunden 215 % bei Al_2O_3 und YAG und 130 % bei YSZ.

Herstellung aus Pulver 2

Abbildung 5.45 zeigt ein Bild der Mikrostruktur des über den Sinterprozess bei $1700\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde hergestellten keramischen Sinterkörpers.

Für die Abbildung wurde die Probe mit der kürzesten Sinterzeit gewählt. Die mittleren Korngrößen betragen $2,9\text{ }\mu\text{m}$ für Al_2O_3 , $2,4\text{ }\mu\text{m}$ für YAG sowie $2,7\text{ }\mu\text{m}$

für YSZ. Die Korngrößen der drei Phasen der dichten Proben in Abhängigkeit von den Sinterparametern sind in Abbildung 5.46 zu sehen.

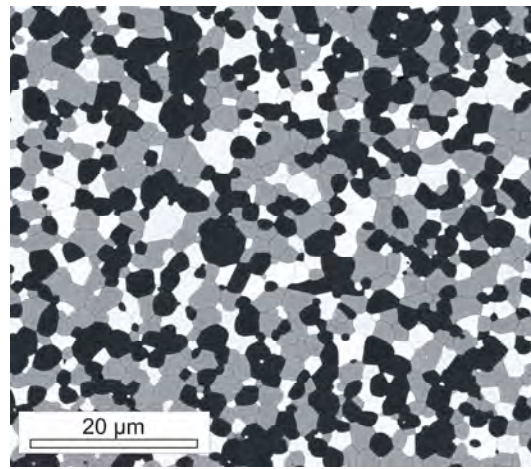


Abbildung 5.45: Mikrostruktur des keramischen Sinterkörpers hergestellt aus Pulver 2 über Sintern bei 1700 °C für eine Stunde; Schwarz: Al_2O_3 ; Grau: YAG; Weiß: YSZ (FESEM; BSE, poliert, thermisch geätzt, bedampft)

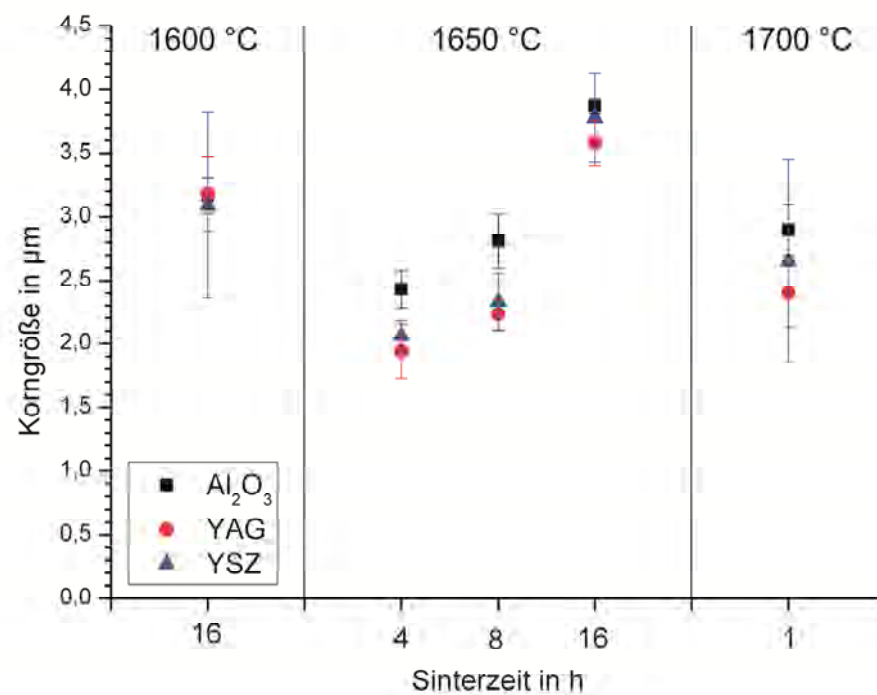


Abbildung 5.46: Entwicklung der Korngrößen in Abhängigkeit von der Sinterzeit bei einer Temperatur von 1500 °C (Ausgangsmaterial: Pulver 2)

Die höchsten Korngrößen können in Proben nachgewiesen werden, die bei 1650 °C für 16 Stunden gesintert wurden. Diese liegen bei 3,9 µm für Al_2O_3 , 3,6 µm für YAG und 3,8 µm für YSZ.

Herstellung aus Mikrokugeln

Wie schon die Gefüge der keramischen Sinterkörper, welche aus Pulver 1 und 2 hergestellt wurden, besteht auch das Gefüge der aus den Mikrokugeln hergestellten keramischen Sinterkörper aus den Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ. Im Gegensatz jedoch zu den aus den kristallinen Pulvern hergestellten Gefügen zeigen sich Inhomogenitäten in der Mikrostruktur (siehe Abbildung 5.47).

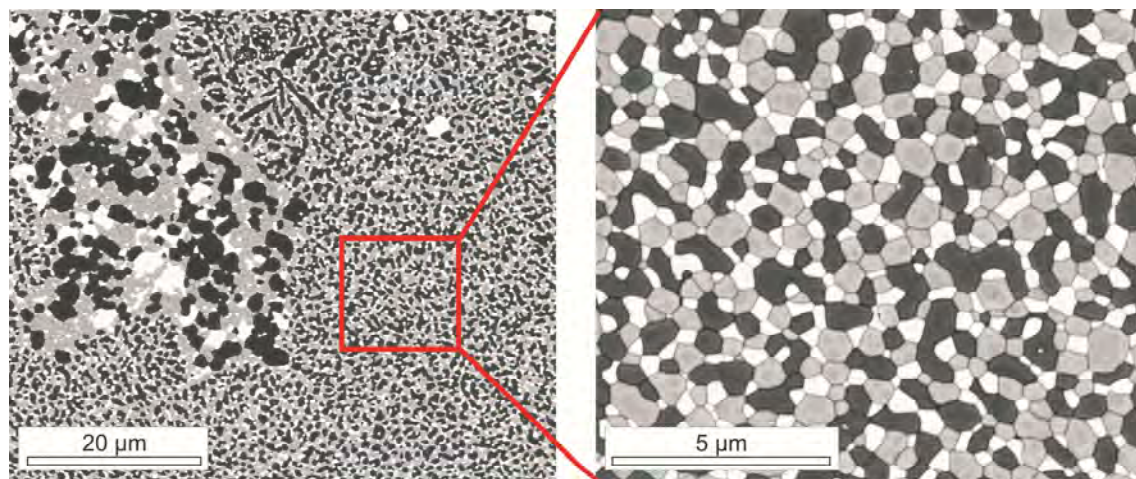


Abbildung 5.47: Mikrostruktur des keramischen Sinterkörpers hergestellt aus Mikrokugeln über Heißpressen bei 1600 °C für eine Stunde bei 18 MPa; rechts: Überblick der Mikrostruktur; links: Ausschnitt aus dem feinkörnigen Bereich; Schwarz: Al_2O_3 ; Grau: YAG; Weiß: YSZ (FESEM; BSE, poliert, thermisch geätzt, bedampft)

Es finden sich Bereiche mit sehr groben Körnern neben Bereichen feinerer Körner. Die groben Bereiche stammen vermutlich von den ehemals gesinterten Partikeln und opaken Mikrokugeln, die im Gegensatz zu den transparenten Mikrokugeln bereits eine kristalline Struktur besaßen. Die feineren Bereiche entstehen durch Auskristallisation der transparenten Mikrokugeln (siehe Abbildung 5.47, rechtes Bild). Zur Überprüfung wurden einzelne transparente Kugeln in einem Kammerofen für je eine Stunde bei unterschiedlichen Temperaturen geglüht. Die Mikrostruktur dieser Kugeln ist in Abbildung 5.48

wiedergegeben. Die linke Abbildung zeigt eine bei 1200 °C geglühte transparente Kugel, die rechte Abbildung eine bei 1600 °C geglühte transparente Kugel. Die dabei entstandenen Korngrößen sind mit den feinkristallinen Bereichen der heißgepressten Proben vergleichbar.

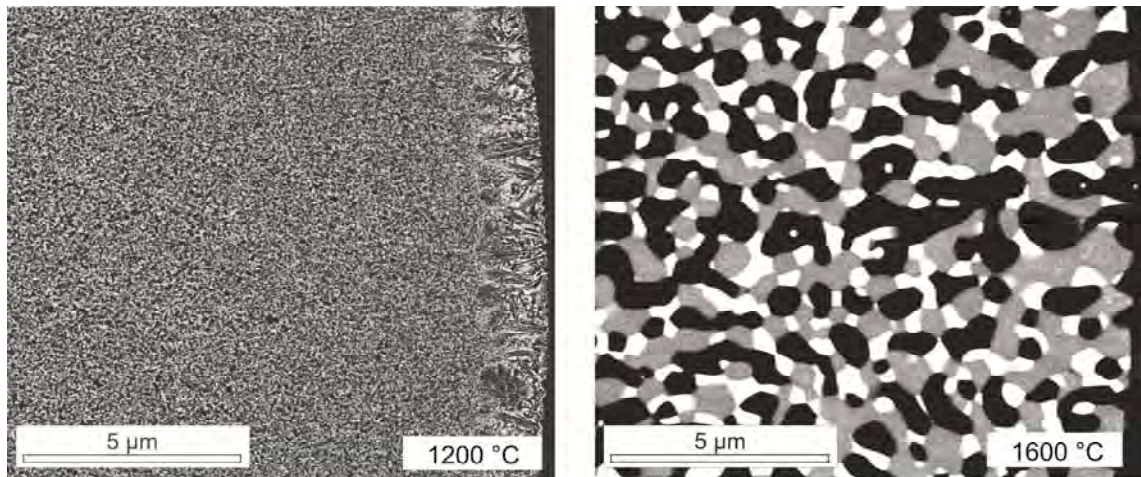


Abbildung 5.48: Mikrostruktur einer einzelnen transparenten Mikrokugel geglüht für eine Stunde bei 1200 °C (links) und 1600 °C (rechts, Schwarz: Al_2O_3 ; Grau: YAG; Weiß: YSZ)(FESEM; BSE, poliert, bedampft)

Die eutektische Randzone, die charakteristisch für die transparenten Mikrokugeln ist, ist bei der bei 1200 °C geglühten Probe zu sehen, jedoch nicht mehr bei der bei 1600 °C geglühten Probe.

Abbildung 5.49 zeigt die Mikrostruktur des über Spark Plasma Sintern hergestellten keramischen Sinterkörpers.

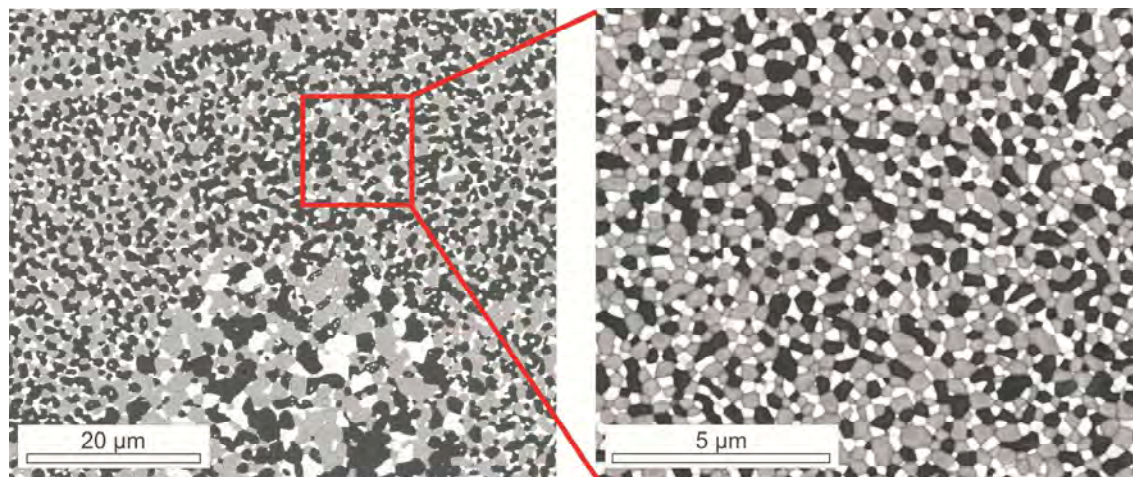


Abbildung 5.49: Mikrostruktur des keramischen Sinterkörpers hergestellt aus den Mikrokugeln über Spark Plasma Sintern bei 1600 °C für 20 Minuten bei 34 MPa, Schwarz: Al_2O_3 ; Grau: YAG; Weiß: YSZ (FESEM; BSE, poliert, thermisch geätzt, bedampft)

Wie auch schon das Gefüge der heißgepressten Mikrokugeln weist auch dieses Gefüge fein- und grobkristalline Bereiche auf.

Die resultierenden Korngrößen der Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ sind in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess in Tabelle 5.9 zusammengefasst.

Tabelle 5.9: Korngrößen der aus den Mikrokugeln hergestellten dichten keramischen Sinterkörper

		Heißgepresst	SPS
Al_2O_3	(μm)	$0,89 \pm 0,09$	$0,43 \pm 0,06$
YAG	(μm)	$0,69 \pm 0,04$	$0,36 \pm 0,01$
YSZ	(μm)	$0,47 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,01$

Das Spark Plasma Sintern führte zu Korngrößen, die um 40 – 60 % unterhalb derer lagen, die mittels Heißpressen hergestellt wurden. Charakteristisch für das Spark Plasma Sintern sind die extrem hohen Heizraten, die zu einer schnelleren Verdichtung ohne starkes Kornwachstum führen, weswegen es auch als Kurzzeitsintern bezeichnet wird. *Li et al.* beobachteten bei dem Sintern von $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ durch den Einsatz von SPS eine höhere Dichte innerhalb kürzerer Zeit als beim Heißpressen. Die resultierenden Korngrößen waren zudem

geringer als beim Sintern unter Atmosphärenbedingungen [109]. Im Falle der hier vorgestellten Ergebnisse wurden identische Dichten erzeugt, hinsichtlich der Korngrößen können die Literaturergebnisse jedoch bestätigt werden.

Die Gefügeentwicklung der aus den Mikrokugeln über Heißpressen hergestellten keramischen Sinterkörper wurde ab einer Temperatur von 1200 °C beobachtet, um das Kornwachstum aus der amorphen Phase heraus beobachten zu können. Die Bilder der Mikrostrukturen finden sich in Abbildung 5.50.

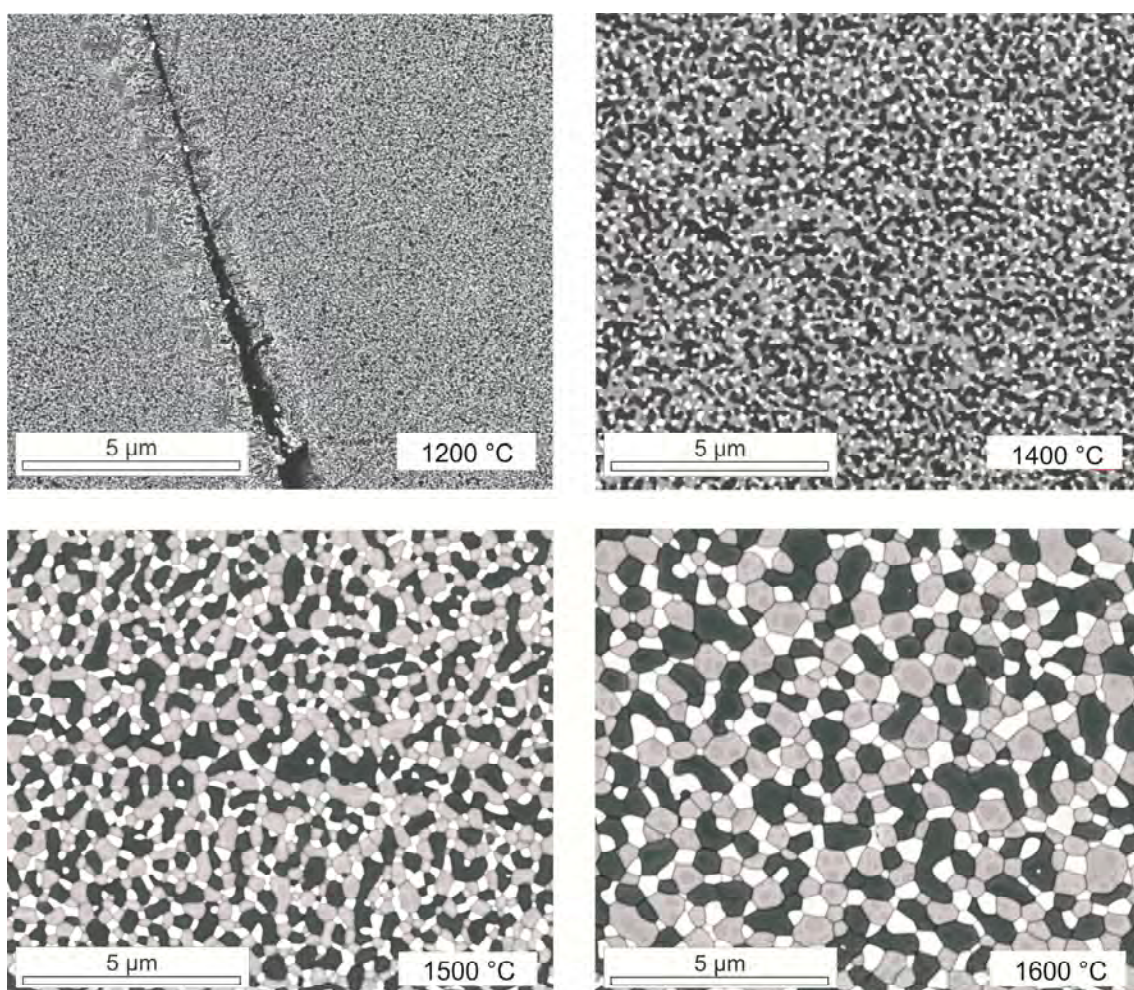


Abbildung 5.50: Mikrostruktur des keramischen Sinterkörpers hergestellt aus den Mikrokugeln über Heißpressen für eine Stunde bei 18 MPa; Schwarz: Al_2O_3 ; Grau: YAG; Weiß: YSZ (FESEM; BSE, poliert, thermisch geätzt, bedampft)

Nach einer Stunde bei 1200 °C betragen die Korngrößen für Al_2O_3 und für YAG 0,09 µm und für YSZ 0,05 µm. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur auf

1600 °C erfolgt ein Kornwachstum bis zu 0,9 µm für Al_2O_3 , 0,7 µm für YAG sowie 0,5 µm für YSZ (siehe Abbildung 5.51).

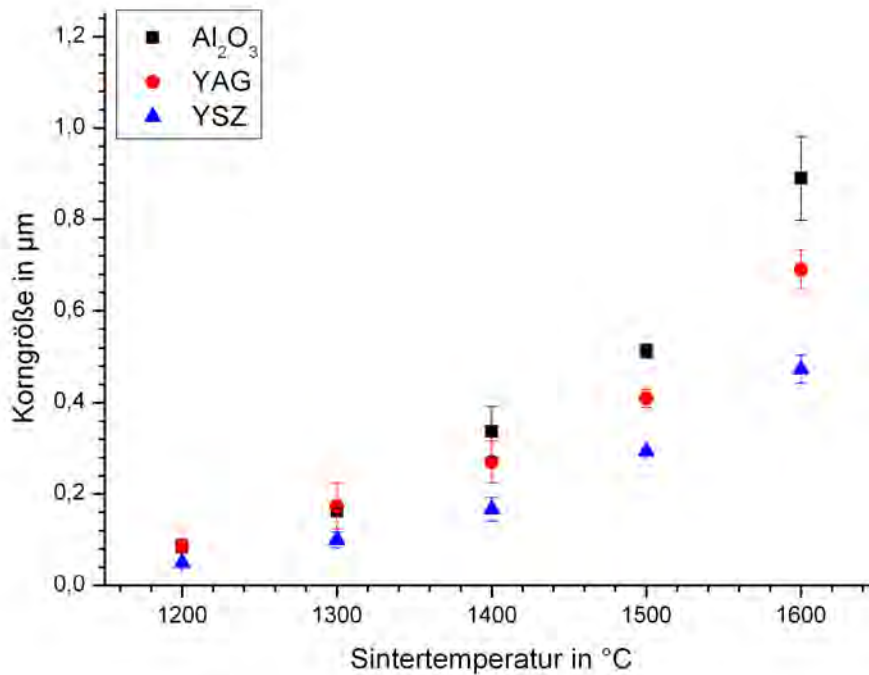


Abbildung 5.51: Entwicklung der Korngrößen in Abhängigkeit von der Heißpress-Temperatur bei Haltezeit von einer Stunde und 18 MPa

Das Kornwachstum der einzelnen Phasen bei einer Erhöhung der Temperatur von 1200 °C auf 1600 °C beträgt bei Al_2O_3 890 %, bei YAG 670 % und bei YSZ 840%.

Vergleich der Ausgangsmaterialien

Unabhängig vom Ausgangsmaterial oder den Herstellparametern weisen die keramischen Sinterkörper Gefüge der Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ auf, welche gleichmäßig im Gefüge verteilt sind. Insbesondere bei langen Zeiten zeigt sich, dass das entstehende Gefüge unabhängig davon ist, ob das Ausgangsmaterial amorph oder kristallin war.

Abbildung 5.52 zeigt zusammenfassend die Korngrößen der dichten Proben, die innerhalb der prozessmäßig interessanten Zeiten erzielt wurden.

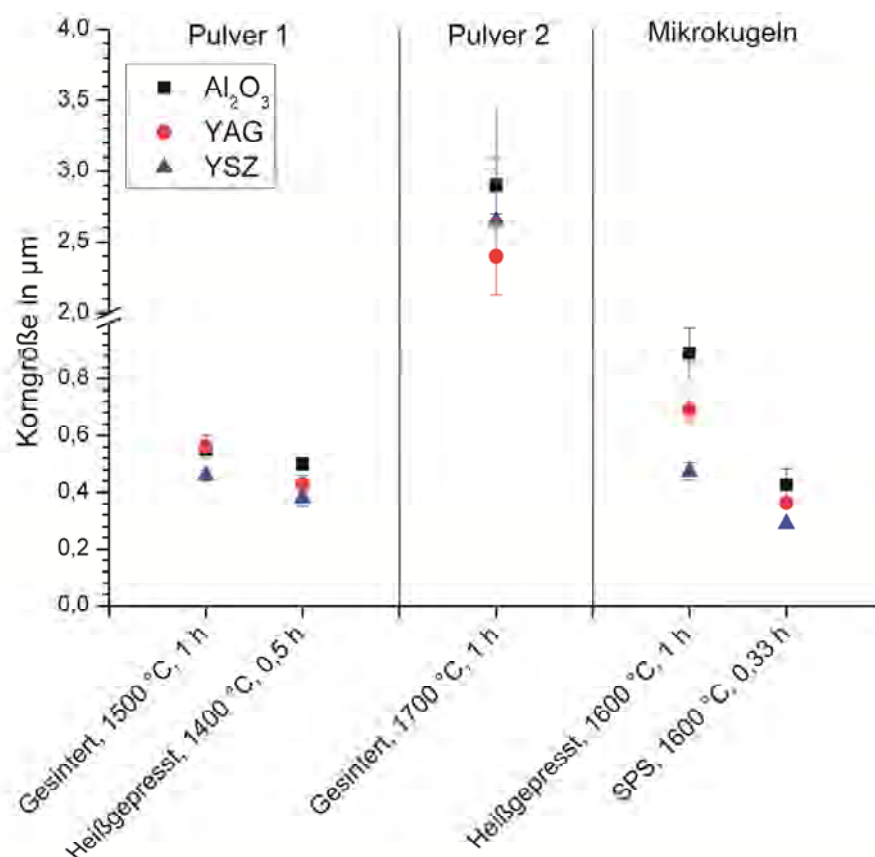


Abbildung 5.52: Korngrößen der dichten keramischen Sinterkörper, die in Abhängigkeit von dem Ausgangsmaterial und den Prozessparametern innerhalb der kürzesten Prozesszeit hergestellt wurden

Bei den keramischen Sinterkörpern, die über Sintern aus Pulver 1 hergestellt wurden, sind die Korngrößen der Al₂O₃- und die YAG-Phase identisch. Abgesehen von dieser Probe zeigt die Al₂O₃-Phase bei allen Proben die höchste Korngröße. Die YSZ-Phase dagegen weist – bis auf die Probe, die aus Pulver 2 hergestellt wurde – die kleinsten Korngrößen auf.

In Bezug auf die kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien liegt die Partikelgröße des Al₂O₃ der Pulver 1 und 2 höher als die des Y₂O₃ oder des (Y-)ZrO₂, wodurch sich die größeren Körner der Al₂O₃-Phase erklären lassen.

Bei den keramischen Sinterkörpern, die aus den Mikrokugeln hergestellt wurden, liegt aufgrund des amorphen Zustandes der Mikrokugeln keine Limitierung der Ausgangspartikelgröße vor. Trotzdem weist die Al₂O₃-Phase höhere Korngrößen als die YAG und YSZ-Phase auf. Betrachtet man die

Volumenanteile der Phasen, so stellt man fest, dass die Al_2O_3 -Phase den größten und die YSZ-Phase den kleinsten Anteil besitzt. Bei einem Kornwachstum über Diffusion treten bei der Al_2O_3 -Phase aufgrund des höchsten Volumenanteils die kürzesten Diffusionswege auf, wodurch sich das stärkere Kornwachstum dieser Phase erklären lässt. Im Gegensatz dazu besitzt die Phase YSZ mit dem kleinsten Volumenanteil die höchsten Diffusionswege, was sich in dem geringeren Kornwachstum niederschlägt. Dieses Ergebnis stimmt mit in der Literatur getroffenen Beobachtungen überein, dass das Kornwachstum einzelner Phasen in einem Multiphasenkomposit aufgrund der längeren Diffusionswege gehemmt wird [64, 110].

5.2.6 Härte und Risszähigkeit der keramischen Sinterkörper

Über den Vickers-Indentor-Test wurden an den dichten keramischen Sinterkörpern die Härte und die Risszähigkeit bestimmt.

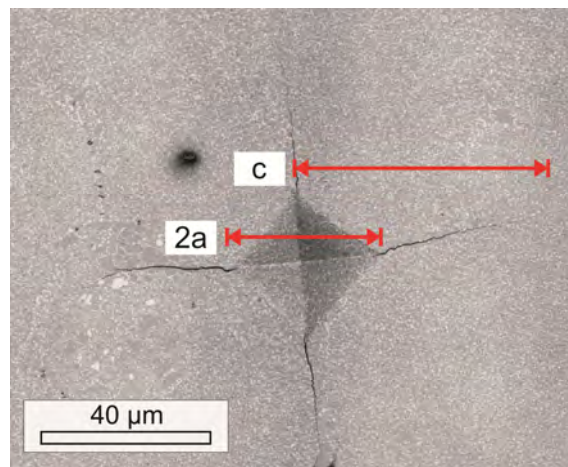


Abbildung 5.53: Darstellung eines Vickers-Eindrucks mit Rissen; $2a$ = Länge der Diagonalen des Eindrucks; c = Länge des Risses ausgehend von der Mitte des Eindrucks

Abbildung 5.53 zeigt einen Vickers-Eindruck mit Rissen, wie er für die Bestimmung der Risszähigkeit typisch ist. Für die Bestimmung der Härte wurden Eindrücke ohne Risse verwendet.

Die Härte H wurde unter Verwendung folgender Formel berechnet:

Gleichung 5.3: Berechnung der Härte H nach der Vickers Methode [111]

$$H = \frac{P}{2 \cdot a^2}$$

P = Kraft

a = Länge der Halbdiagonalen

Die Risszähigkeit K_{Ic} wurde in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Risslänge c zu der Hälfte der Diagonalen des Vickerseindrucks $2a$ unter Verwendung folgender Formeln berechnet:

- Bei einem Verhältnis von $c/a \geq 2,5$ wurde die Formel nach Anstis für Median-Risse eingesetzt [111]:

Gleichung 5.4: Berechnung der Risszähigkeit K_{Ic} nach der Vickers-Methode unter Einsatz der Formel nach Anstis [111]

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c_0^{3/2}}$$

E = E-Modul

H = Härte

P = Kraft

c_0 = Risslänge gemessen von der Mitte des Eindrucks

- Bei einem Verhältnis von $c/a \leq 2,5$ wurde die Formel nach Niihara für Palmqvist-Risse eingesetzt [112]:

Gleichung 5.5: Berechnung der Risszähigkeit K_{Ic} nach der Vickers-Methode unter Einsatz der Formel nach Niihara [112]

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{H}{E} \right)^{-2/5} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{-1/2} H \sqrt{a} \Phi^{-3/5}$$

E = E-Modul

H = Härte

P = Kraft

c_0 = Risslänge gemessen von der Mitte des Eindrucks

a = Länge der Halbdiagonalen

Φ = Fließbehinderungsfaktor/Konstante

Der E-Modul wurde nach der Methode der Schallgeschwindigkeit bestimmt. Für die aus Pulver 1 und 2 hergestellten keramischen Sinterkörper beträgt dieser

330 GPa, für die keramischen Sinterkörper hergestellt aus den Mikrokugeln 285 GPa.

Im Folgenden wird neben dem Einfluss der Ausgangsmaterialien und der Prozessparameter auch der Einfluss der Korngröße des Gefüges auf die mechanischen Eigenschaften betrachtet. Da es sich bei den keramischen Sinterkörpern um isotrope Gefüge handelt, tragen die vorhandenen Phasen Al_2O_3 , YAG und YSZ gleichermaßen zu den mechanischen Eigenschaften bei.

Für eine bessere Übersicht werden die Härte und Risszähigkeit jedoch lediglich über die Al_2O_3 -Korngröße auftragen. Diese steht stellvertretend für die Korngrößen aller drei Phasen.

Herstellung aus Pulver 1

Folgende Proben wurden den Prüfungen unterzogen:

- Gesintert, 1500 °C, eine Stunde bis 96 Stunden
- Gesintert, 1650 °C, 48 Stunden¹
- Heißgepresst, 1400 °C, 30 Minuten
- Heißgepresst, 1400 °C, 2 Stunden

Für die keramischen Sinterkörper aus Pulver 1, welche über den Sinterprozess hergestellt wurden, wurde eine maximale Härte von 19 GPa ermittelt. Mit steigender Korngröße auf 2,45 μm zeigte sich eine tendenzielle Härteabnahme auf 16,5 GPa (siehe Abbildung 5.54).

Ebenso dargestellt ist in Abbildung 5.54 die Härte der keramischen Sinterkörper, die über Heißpressen produziert wurden. Die an diesen Proben ermittelten Härten liegen im selben Bereich wie die gesinterten Proben. Der Prozess zur Herstellung ist demnach nicht entscheidend für die resultierende Härte. Die Korngröße jedoch scheint die Härte zu beeinflussen.

¹ Diese Probe wurde zusätzlich zu den bereits vorgestellten Proben hergestellt, um den Korngrößenbereich zu erweitern. Die Korngröße für Al_2O_3 betrug 2,45 μm

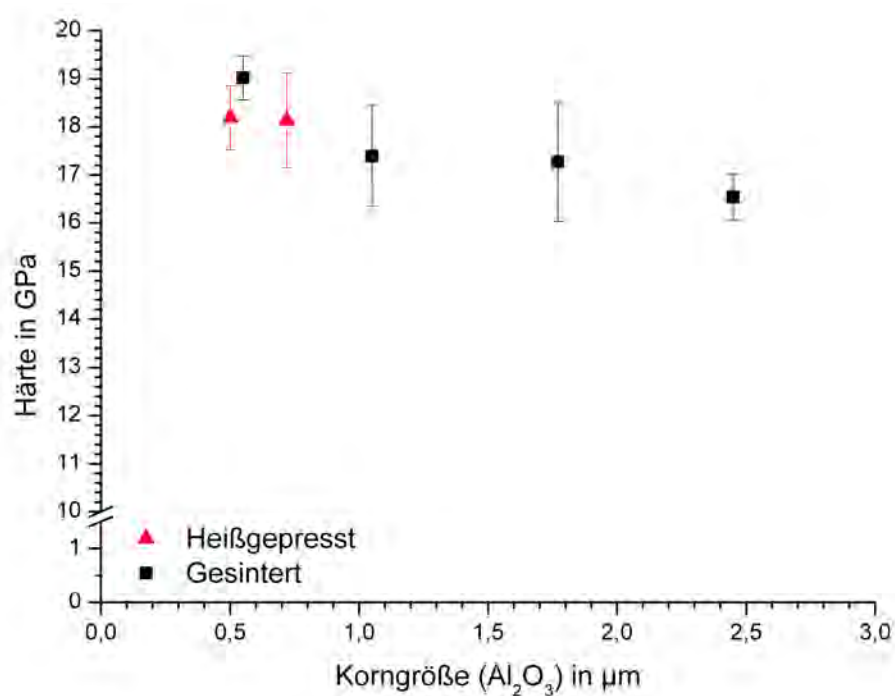


Abbildung 5.54: Darstellung der Härte der keramischen Sinterkörper hergestellt aus Pulver 1 über Sintern (schwarze Quadrate) sowie Heißpressen (rote Dreiecke)

Tabelle 5.10: Verhältnis der Risslängen c zur Halb-Diagonalen a der dichten keramischen Sinterkörper hergestellt über Sintern und Heißpressen

Sinterbedingung	Risslänge c (μm)	Länge der Halb-Diagonalen a (μm)	c/a
Gesintert, 1500 °C			
1 Stunde	$39,3 \pm 5,0$	$16,4 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,3$
24 Stunden	$38,3 \pm 4,4$	$16,8 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$
96 Stunden	$41,6 \pm 4,9$	$17,1 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,3$
Gesintert, 1650 °C			
48 Stunden	$39,4 \pm 6,7$	$17,1 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,4$
Heißgepresst, 1400 °C			
0,5 Stunden	$34,6 \pm 5,1$	$16,5 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,3$
2 Stunden	$31,6 \pm 5,0$	$16,5 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,3$

Für die Berechnung der Risszähigkeit wurde aus den Vickers-Eindrücken und den entstandenen Risslängen das Verhältnis berechnet (siehe Tabelle 5.10), um die Entscheidung zu treffen, welche Formel verwendet werden muss.

In Tabelle 5.10 sind die Risslängen c , die Längen der Halb-Diagonalen a des Vickers-Eindrucks und die daraus resultierenden Verhältnisse c/a der geprüften Mikrokomposite angegeben. Die c/a -Werte weisen unter Beachtung der Standardabweichungen Schwankungen auf, die eine direkte Zuordnung für die Anwendung der *Anstis*- oder *Niihara*-Gleichung schwierig gestalten.

Wie Abbildung 5.55 zeigt, liegt lediglich bei den über Heißpressen hergestellten keramischen Sinterkörper das Verhältnis deutlich unterhalb von 2,5, welches die Anwendung der *Anstis*-Gleichung von der der *Niihara*-Gleichung trennt.

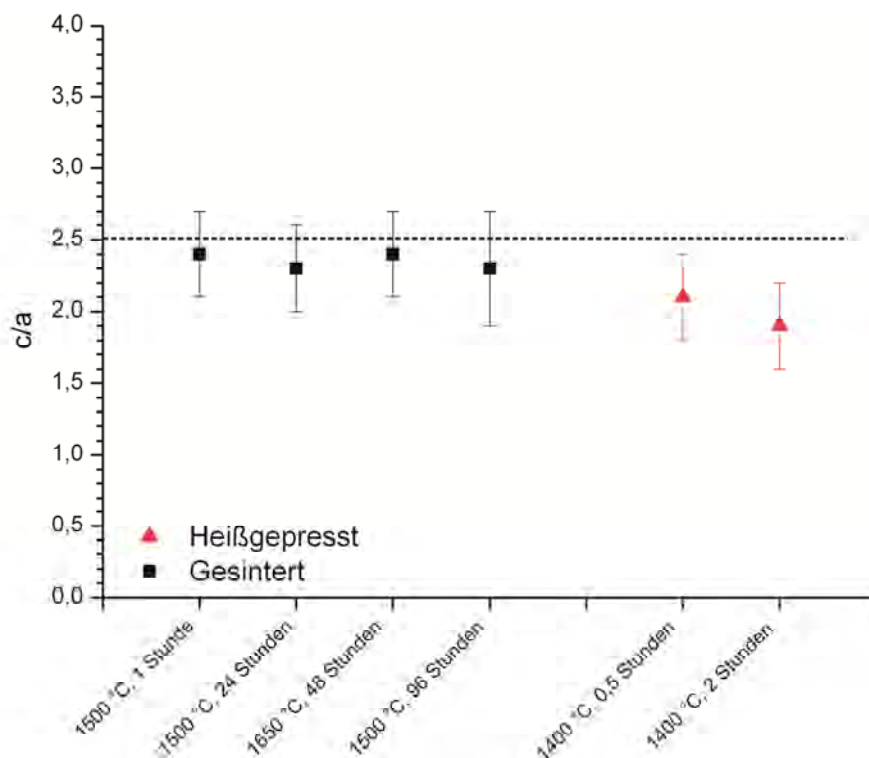


Abbildung 5.55: Verhältnis der Risslängen c zur Halb-Diagonalen a der dichten keramischen Sinterkörper hergestellt über Sintern und Heißpressen

Zur Verdeutlichung des Einflusses der Formelwahl wurden die Risszähigkeiten der getesteten Proben mittels beider Formeln bestimmt. Bei dem keramischen Sinterkörper, der über Sintern bei 1500 °C für eine Stunde

hergestellt wurde, wurde die Risszähigkeit zusätzlich über die 4-Punkt-Biegemethode nach Gleichung 5.6 ermittelt (siehe Tabelle 5.11).

Gleichung 5.6: Berechnung der Risszähigkeit nach der 4-Punkt-Biegemethode [113, 114]

$$K_{Ic} = 0,59 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/8} \left(\sigma_f P^{1/3} \right)^{3/4} \text{ mit } \sigma_f = \frac{3P_f(S_o - S_i)}{2bh^2}$$

E = E-Modul H = Härte σ_f = Festigkeit P_f = Kraft beim Bruch
P = Kraft b = Probenbreite h = Probenhöhe
 S_o = äußerer Stützbalken S_i = innerer Stützbalken

Tabelle 5.11: Risszähigkeiten der keramischen Sinterkörper in Abhängigkeit von der Formel

Sinterbedingung	Korngröße Al_2O_3 (μm)	Berechnung nach Anstis ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Berechnung nach Niihara ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	4-Punkt- Biegemethode ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Gesintert, 1500 °C				
1 Stunde	0,55	$2,7 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,2$
24 Stunden	1,05	$3,0 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,4$	-
96 Stunden	1,77	$2,6 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,4$	-
Gesintert, 1650 °C				
48 Stunden	2,45	$3,0 \pm 0,8$	$3,7 \pm 0,7$	
Heißgepresst, 1400 °C				-
0,5 Stunden	0,50	-	$4,2 \pm 0,6$	-
2 Stunden	0,72	-	$4,7 \pm 0,9$	

Aus Tabelle 5.11 wird ersichtlich, dass sich je nach Interpretation des c/a -Verhältnisses und der entsprechenden Formel unterschiedliche Risszähigkeiten erzielen ließen. Die nach der *Niihara*-Formel für *Palmqvist*-Risse berechneten Werte liegen über denen nach *Anstis* berechneten Risszähigkeiten. Die nach der 4-Punkt-Biegemethode berechnete Risszähigkeit stimmt mit dem nach der *Anstis*-Formel berechneten Wert überein. Bei den Proben, bei denen nach der Kalkulation des c/a -Verhältnisses beide Varianten möglich gewesen wären, erscheint also die Anwendung der *Anstis*-Formel geeigneter.

Abbildung 5.56 stellt die Ergebnisse der Risszähigkeiten dar.

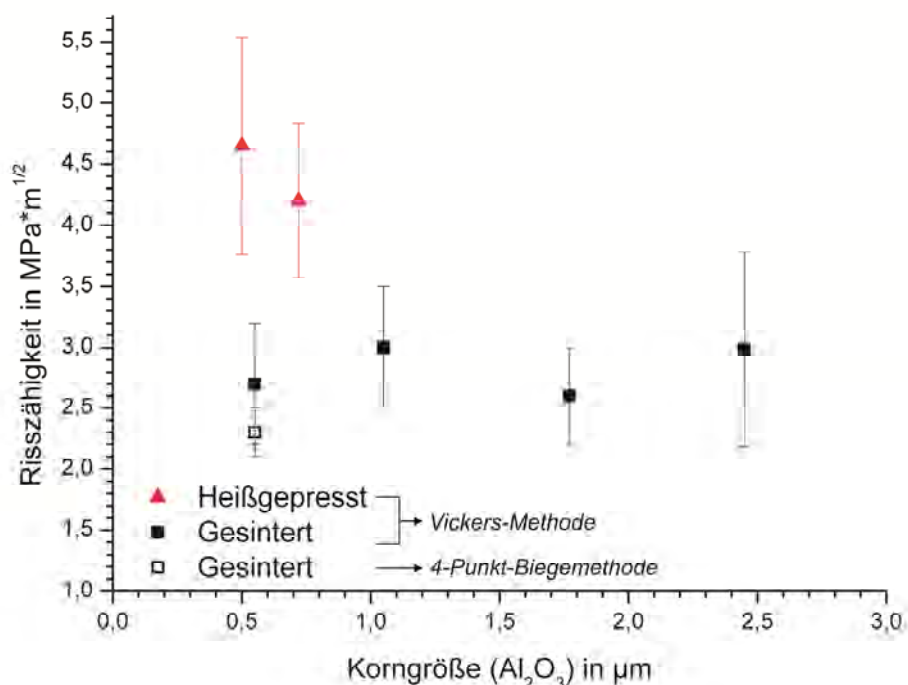


Abbildung 5.56: Darstellung der Risszähigkeit der keramischen Sinterkörper hergestellt aus Pulver 1 über Sintern (schwarze Quadrate) sowie Heißpressen (rote Dreiecke)

Im Gegensatz zu der Härte schien die Risszähigkeit nicht durch die Korngröße beeinflusst zu sein. Die maximale Risszähigkeit wurde an den über Heißpressen hergestellten Proben gemessen und beträgt $4,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Die Risszähigkeit der über Sintern hergestellten Proben liegt zwischen $2,6$ und $3,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Abbildung 5.57 zeigt den Rissverlauf im keramischen Sinterkörper.

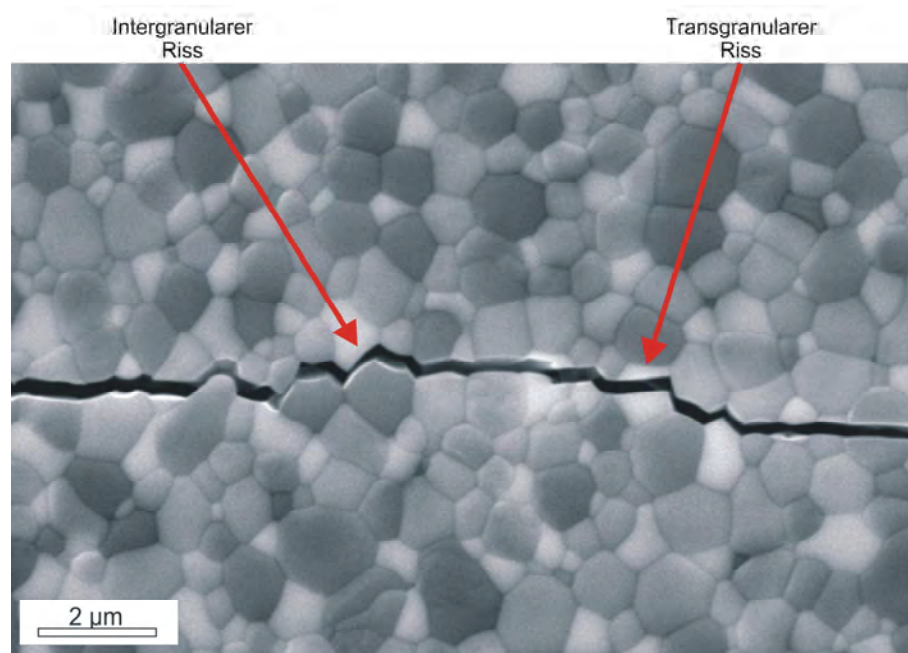


Abbildung 5.57: Rissverlauf in dem keramischen Sinterkörper hergestellt aus Pulver 1 über Sintern; schwarze Phase: Al_2O_3 , graue Phase: YAG, weiße Phase: YSZ (REM, SE, poliert, thermisch geätzt, bedampft)

In dem Gefüge zeigen sich sowohl trans- als auch intergranulare Risse. Das Auftreten der Risse scheint unabhängig von der Kornphase zu sein.

Herstellung aus Pulver 2

Folgende Proben wurden den Prüfungen unterzogen:

- Gesintert, 1600 °C, 16 Stunden
- Gesintert, 1650 °C, vier bis 16 Stunden
- Gesintert, 1700 °C, eine Stunde

Abbildung 5.58 zeigt die Ergebnisse der Härteprüfung der keramischen Sinterkörper aus Pulver 2.

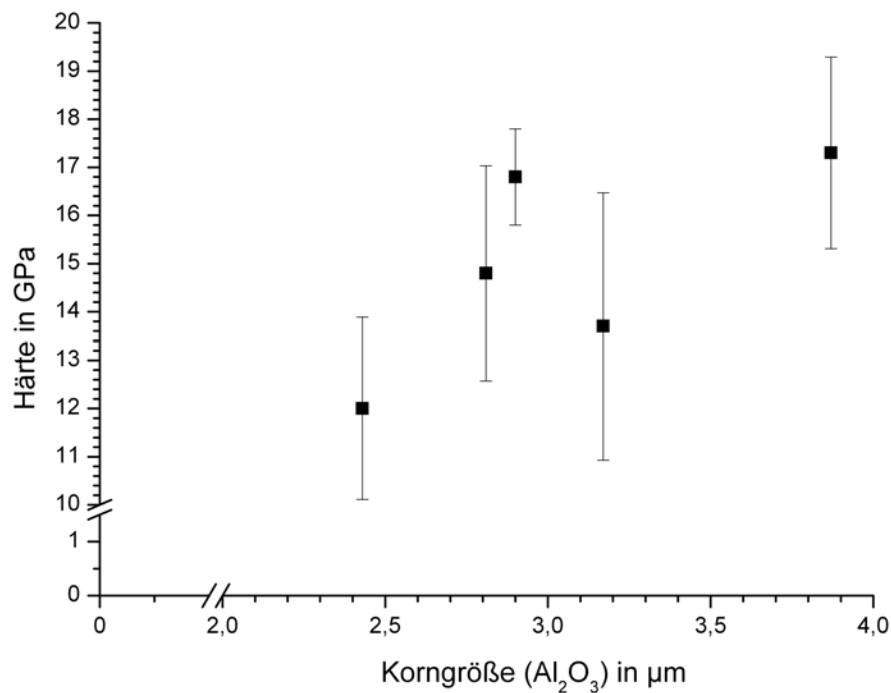


Abbildung 5.58: Darstellung der Härte der keramischen Sinterkörper hergestellt aus Pulver 2 über Sintern

Mit steigender Korngröße zeigt sich ein Anstieg der Härte von 12 GPa bis zu 17 GPa.

Für die Bestimmung der Risszähigkeit wurden die Verhältnisse der Risslängen zu der Länge der Halb-Diagonalen des Vickerseindrucks bestimmt (siehe Tabelle 5.12). Aus dem Verhältnis c/a ergibt sich, dass die Berechnung der Risszähigkeit nach der Anstis-Formel erfolgen muss. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.59 dargestellt.

Tabelle 5.12: Verhältnis der Risslängen c zur Halb-Diagonalen a der dichten keramischen Sinterkörper hergestellt aus Pulver 2 über Sintern

Sinterbedingung	Risslänge c (μm)	Länge der Halb-Diagonalen a (μm)	c/a
Gesintert, 1600 °C			
16 Stunden	$37,0 \pm 3,6$	$13,8 \pm 0,8$	$2,7 \pm 0,3$
Gesintert, 1650 °C			
4 Stunden	$38,3 \pm 5,9$	$14,8 \pm 0,7$	$2,6 \pm 0,4$
8 Stunden	$37,1 \pm 5,8$	$13,2 \pm 0,8$	$2,8 \pm 0,5$
16 Stunden	$38,5 \pm 4,1$	$13,2 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,3$
Gesintert, 1700 °C			
1 Stunde	$36,0 \pm 4,6$	$13,1 \pm 0,5$	$2,8 \pm 0,3$

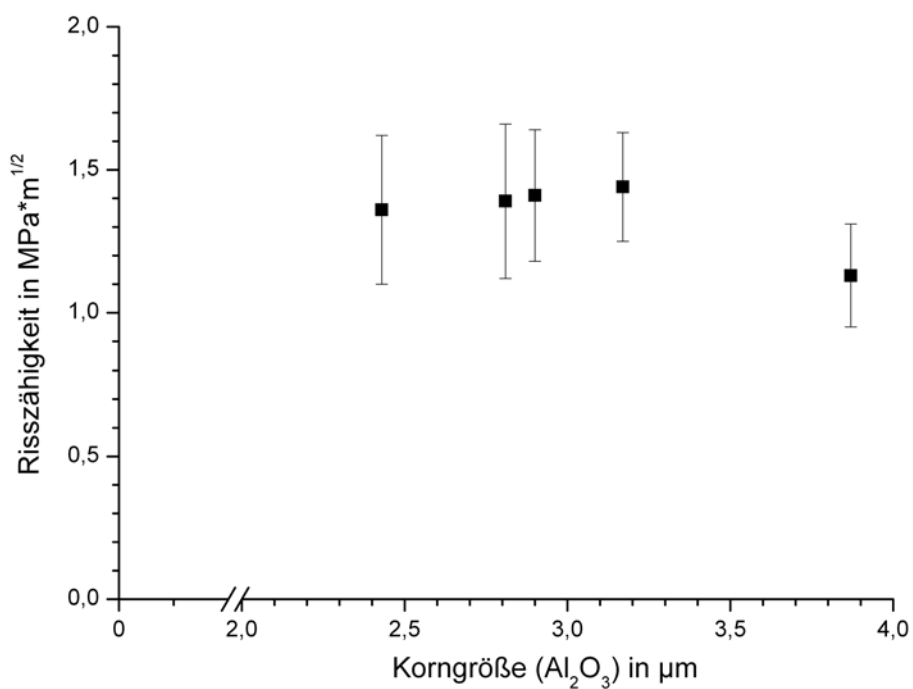


Abbildung 5.59: Darstellung der Risszähigkeit der keramischen Sinterkörper hergestellt aus Pulver 2 über Sintern

Der Verlauf eines Risses in dem Gefüge des keramischen Sinterkörpers ist in Abbildung 5.60 zu sehen.

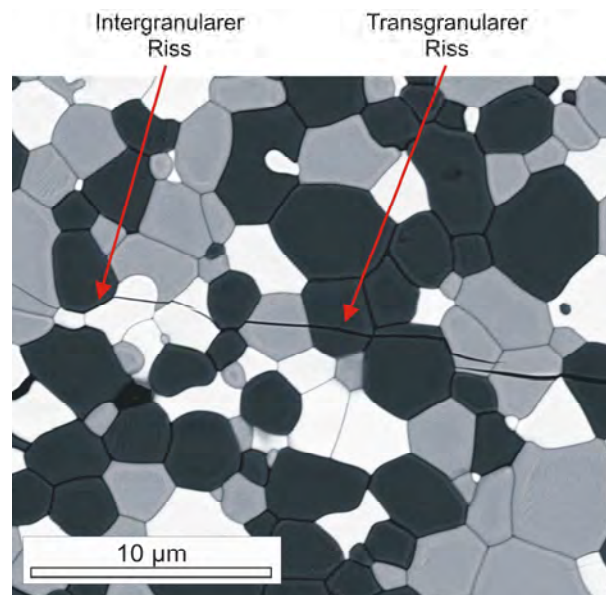


Abbildung 5.60: Rissverlauf in dem keramischen Sinterkörper hergestellt aus Pulver 2 über Sintern; schwarze Phase: Al₂O₃, graue Phase: YAG, weiße Phase: YSZ (FESEM, BSE; poliert, geätzt, thermisch geätzt, bedampft)

Zu beobachten sind trans- und intergranulare Risse, wobei die transgranularen Risse häufiger auftreten.

Herstellung aus Mikrokugeln

Folgende Proben wurden der Prüfung unterzogen:

- Heißgepresst, 1600 °C, eine Stunde
- SPS, 1600 °C, 20 Minuten

Für die Proben, die aus den Mikrokugeln hergestellt wurden, ergab sich unabhängig von der Herstellungsart eine Härte von ca. 17 GPa (siehe Abbildung 5.61).

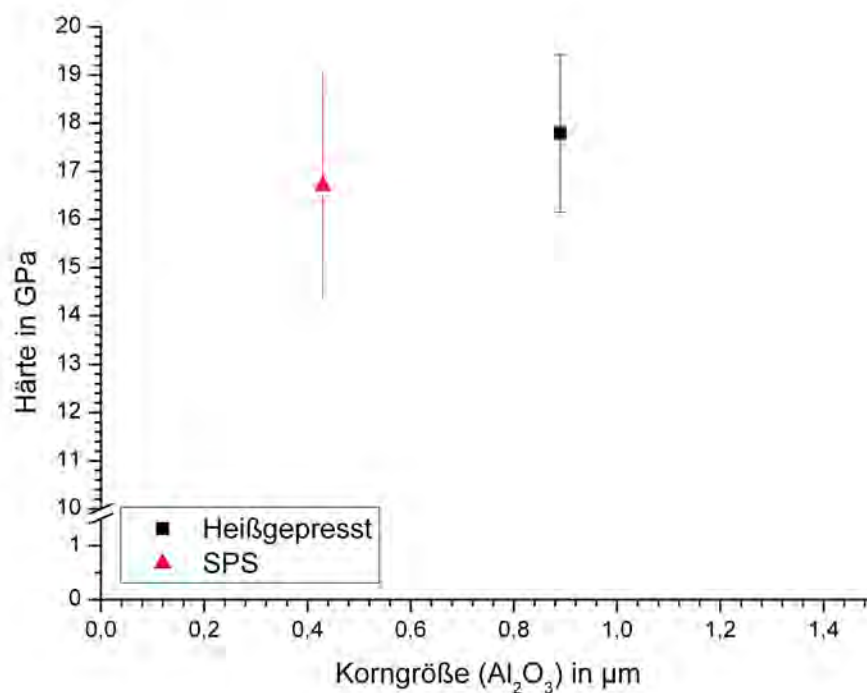


Abbildung 5.61: Darstellung der Härte der keramischen Sinterkörper hergestellt aus den Mikrokugeln über Heißpressen (schwarzes Quadrat) und Spark Plasma Sintern (rotes Dreieck)

Das Verhältnis c/a der beiden Proben ist in Tabelle 5.13 zu sehen.

Tabelle 5.13: Verhältnis der Risslängen c zur Halb-Diagonalen a der dichten keramischen Sinterkörper hergestellt aus den Mikrokugeln über Heißpressen und Spark Plasma Sintern

Sinterbedingung	Risslänge c (µm)	Länge der Halb-Diagonalen a (µm)	c/a
Heißgepresst, 1600 °C			
1 Stunde	$46,3 \pm 7,1$	$16,8 \pm 0,8$	$2,8 \pm 0,4$
SPS, 1600 °C			
20 Minuten	$51,9 \pm 7,6$	$16,8 \pm 0,9$	$3,2 \pm 0,5$

Die Risszähigkeiten wurden aufgrund des c/a -Verhältnisses mittels der Formel nach Anstis berechnet. Für die Proben ergaben sich unabhängig von der Herstellungsart Risszähigkeiten von ca. $2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (siehe Abbildung 5.62).

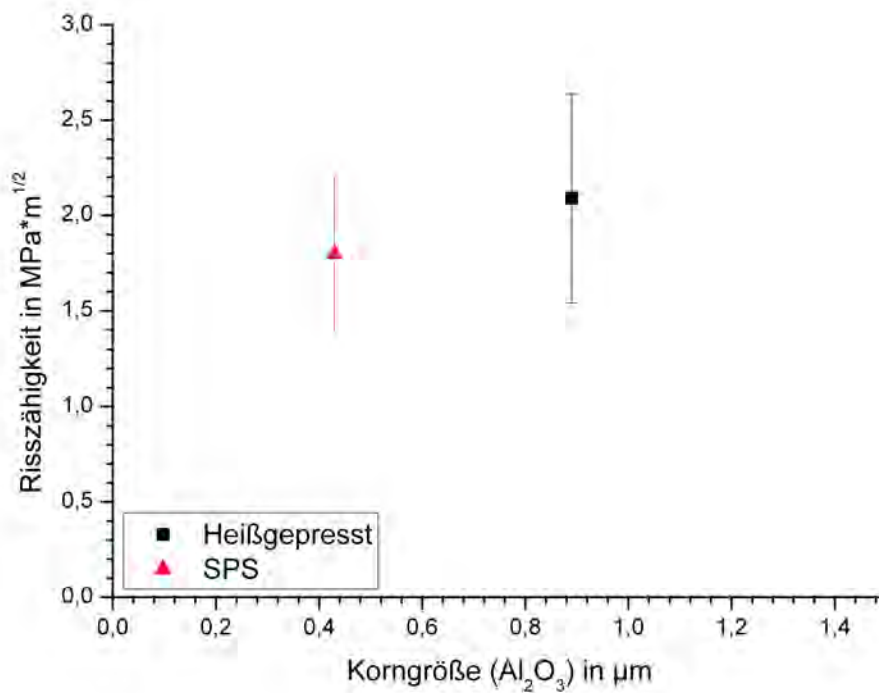


Abbildung 5.62: Darstellung der Risszähigkeit der keramischen Sinterkörper hergestellt aus den Mikrokugeln über Heißpressen (schwarzes Quadrat) und Spark Plasma Sintern (rotes Dreieck)

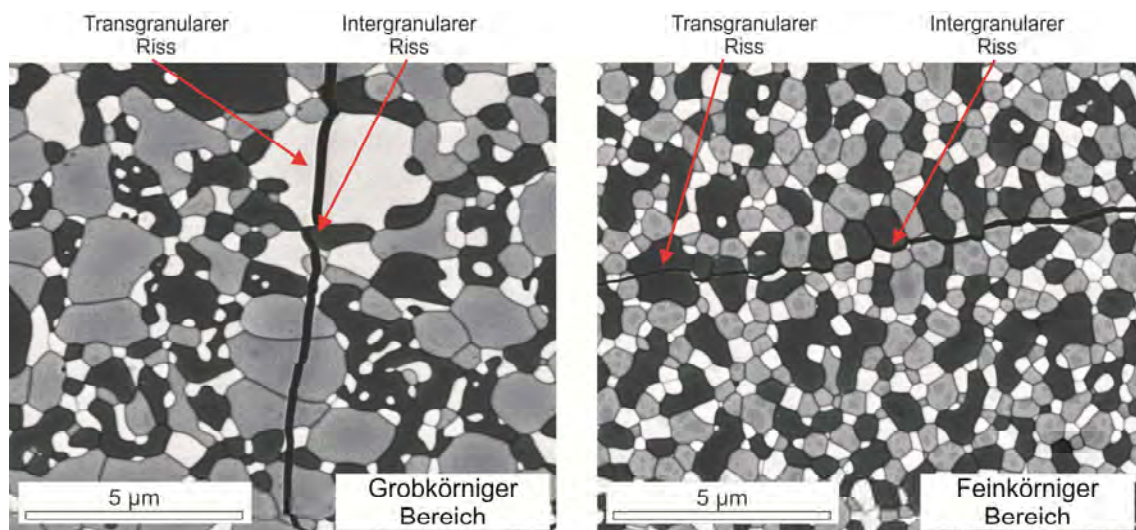


Abbildung 5.63: Rissverlauf in dem keramischen Sinterkörper hergestellt aus den Mikrokugeln über Heißpressen; Links: grobkörniger Bereich, Rechts: feinkörniger Bereich; schwarze Phase: Al_2O_3 , graue Phase: YAG, weiße Phase: YSZ (FESEM, BSE; poliert, geätzt, thermisch geätzt, bedampft)

Im Gegensatz zu den keramischen Sinterkörpern hergestellt aus Pulver 1 und 2 weist das Gefüge der aus den Mikrokugeln hergestellten Proben sowohl fein- als auch grobkristalline Bereiche auf. Der Rissverlauf in diesen Bereichen ist in Abbildung 5.63 zu sehen. In den Bereichen unterschiedlicher Körnung kommen beide Rissarten vor, jedoch scheinen in dem feinkristallinen Bereich vermehrt intergranulare und in dem grobkristallinen Bereich vermehrt transgranulare Risse aufzutreten.

Vergleich der Ausgangsmaterialien

Abbildung 5.64 zeigt zusammenfassend die Härten der keramischen Sinterkörper in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial, dem Herstellmechanismus und der Korngröße. Stellvertretend für die Korngrößen der drei Phasen wurden die Härten über die Al_2O_3 -Korngröße aufgetragen, um das Diagramm übersichtlicher zu gestalten.

Über den gesamten Korngrößenbereich von ca. $0,5\ \mu\text{m}$ bis hin zu ca. $4\ \mu\text{m}$ – unabhängig vom Ausgangsmaterial und dessen Verarbeitung – besitzt die Korngröße keinen signifikanten Einfluss auf die resultierende Härte. Bei dem feinsten Gefüge beträgt die Härte $16,7\ \text{GPa}$, bei dem größten Gefüge liegt sie bei $17,3\ \text{GPa}$. Die maximale Härte der keramischen Sinterkörper beträgt $19\ \text{GPa}$ und wurde an der Probe bestimmt, die aus dem Pulver 1 über Sintern hergestellt wurde. Bei diesen Proben zeigt sich mit steigender Korngröße eine Tendenz zu sinkender Härte. Die minimale Härte von $12\ \text{GPa}$ liegt bei der aus Pulver 2 über Sintern hergestellten Probe vor. Diese Proben weisen zudem mit steigender Korngröße einen Anstieg der Härte auf, was der Beobachtung widerspricht, die bei den aus Pulver 1 produzierten Proben gefunden wurde.

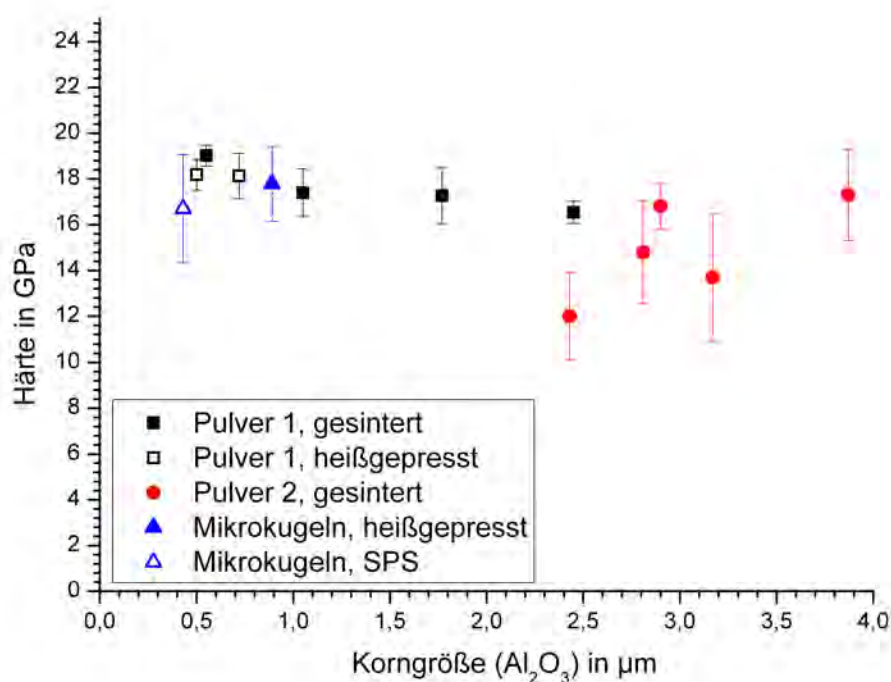


Abbildung 5.64: Darstellung der Härte der keramischen Sinterkörper

Auffällig sind die beiden Härten bei einer Korngröße von ca. 2,5 µm. Die aus Pulver 1 hergestellte Probe besitzt eine Härte von 16,5 GPa, wogegen die aus Pulver 2 hergestellte Probe eine Härte von 12 GPa aufweist. Die aus Pulver 1 hergestellte Probe besitzt nahezu die theoretische Dichte besitzt. Es ist zu vermuten, dass eine höhere Porosität zu einer geringeren Härte führt, da die aus Pulver 2 hergestellte Probe bei 98% liegt,

Die aus den Mikrokugeln hergestellten keramischen Sinterkörper weisen Härten auf, die vergleichbar mit denen der Proben aus Pulver 1 und 2 sind.

In Bezug auf die Härten spielen weder die Wahl des Ausgangsmaterials noch der Prozess eine Rolle.

Laut der Literatur liegt die Härte für Al₂O₃ zwischen 12 und 23 GPa [2] und für ZrO₂ um 12 GPa [37]. Kombinationen der Zusammensetzung innerhalb des ternären Systems Al₂O₃ - Y₂O₃ - ZrO₂ führten zu keramischen Sinterkörpern mit Härten zwischen 14 und 20 GPa [56, 57, 59]. Die in dieser Arbeit erzielten Härten weisen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben auf.

Verschiedene Forschergruppen haben sich mit der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von aus der Schmelze gewachsenen Keramiken

der eutektischen Zusammensetzungen Al_2O_3 - YAG (AY), Al_2O_3 - YSZ (AZ) und Al_2O_3 – YAG - YSZ (AYZ) beschäftigt. Eine Steigerung der Härte konnte sowohl durch den Einsatz von AYZ anstelle von AY als auch durch eine Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeiten erreicht werden [115]. Aus der Erhöhung der Erstarrungsgeschwindigkeit erfolgte eine Verfeinerung der Lamellen, wodurch ein Anstieg der Härte beobachtet wurde [84]. Es zeigte sich, dass die Härte der gerichtet erstarrten Keramiken durch die einzelnen Phasen und dabei maßgeblich durch Al_2O_3 dominiert wurde. Die Härte von Al_2O_3 wiederum war abhängig von der Korngröße und lag üblicherweise zwischen 17 und 20 GPa [5, 116]. Von *Larrea et. al.* wurde geschlussfolgert, dass die Härte der Al_2O_3 -Phase der dominierende Faktor bei der Härte eines keramischen Mikrokomposits ist [90].

Die ermittelten Härten der in dieser Arbeit hergestellten keramischen Sinterkörper zeigen eine gute Korrelation mit dieser Theorie. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die lamellaren Mikrostrukturen, die durch schnelles Abschrecken oder gerichtete Erstarrung erzeugt wurden, zu keiner Härtesteigerung im Vergleich zu einem isotropen Gefüge führen.

Eine Zusammenstellung der Risszähigkeiten aller Proben ist in Abbildung 5.65 ersichtlich. Die Risszähigkeiten der keramischen Sinterkörper reichen von 1,1 bis $4,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Im Gegensatz zu den Härten zeigt sich bei den Risszähigkeiten ein deutlicher Unterschied sowohl bei den Ausgangsmaterialien als auch bei den Prozessen zur Herstellung der keramischen Sinterkörper. Die höchsten Risszähigkeiten besitzen die über Heißpressen hergestellten Proben aus Pulver 1, die Risszähigkeiten der gesinterten Proben aus diesem Material liegen ca. 40 % niedriger. Die geringsten Werte weisen die keramischen Sinterkörper aus Pulver 2 auf, die über Sintern hergestellt wurden. Im Gegensatz zu den über Sintern und Heißpressen erzeugten Proben aus dem kristallinen Pulver 1 besitzen die aus den Mikrokugeln hergestellten Proben einen geringeren E-Modul, wodurch sich die geringere Risszähigkeit bei vergleichbarer Korngröße erklären lässt. Bei einer Korngröße von ca. $2,5 \mu\text{m}$ fällt auf, dass die aus Pulver 2 über Sintern hergestellten Proben eine Risszähigkeit aufweisen, die unterhalb derer aus Pulver 1 liegt. Zu vermuten ist

an dieser Stelle, dass die geringere Risszähigkeit durch eine restliche Mikroporosität der Proben verursacht wird.

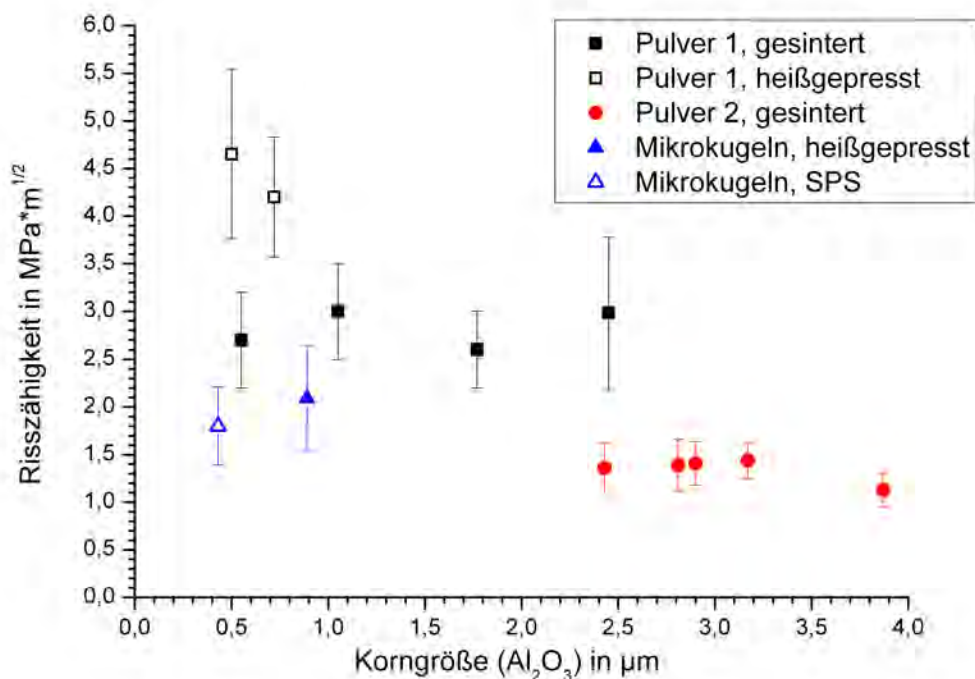


Abbildung 5.65: Darstellung der Risszähigkeiten der keramischen Sinterkörper

In der Literatur wurden Risszähigkeiten keramischer Sinterkörper der Zusammensetzung Al_2O_3 - YAG von 3 bis $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ veröffentlicht [58-60]. Diese Werte liegen im selben Bereich wie die der keramischen Sinterkörper mit der eutektischen Zusammensetzung, die in dieser Arbeit hergestellt wurden.

Im Falle der gerichtet erstarrten Proben zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Zusammensetzung sowie der Größe der erzeugten Lamellen. Die eutektische Zusammensetzung Al_2O_3 - YAG führte zu Risszähigkeiten von $\sim 2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, was unterhalb der Werte lag, die an konventionell hergestellten Proben der Zusammensetzung Al_2O_3 - YAG beobachtet wurden [3]. Durch die Erweiterung der Zusammensetzung von dem binären Eutektikum zum ternären Eutektikum AYZ konnte die Risszähigkeit auf $4 - 5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ erhöht werden [89]. Im Vergleich zu diesen Werten lagen die heißgepressten Proben aus Pulver 1 mit Risszähigkeiten von $4,2$ bis $4,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ in derselben Größenordnung.

Herausragende Risszähigkeiten wurden jedoch von *Calderon-Moreno et al.* an aus der Schmelze abgeschreckten Proben der ternären eutektischen Zusammensetzung gemessen [4]. Aufgrund der hohen Abkühlrate betrug die Größe der Lamellen ca. 30 nm. Die an diesen Proben ermittelte Risszähigkeit betrug $9,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Ähnliche Resultate erzielten *Su et al.* durch schnelles Abschrecken im selben System mit Lamellengrößen von ca. 150 nm [91]. An diesen Proben wurden Risszähigkeiten von $8,0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ gemessen. Von beiden Forschungsgruppen wurden jedoch keine Bilder veröffentlicht, an der die Rissentwicklung im Gefüge nachverfolgt werden konnte um die außergewöhnlichen Risszähigkeiten zu erklären. Beide Gruppen jedoch erklärten ihre Ergebnisse durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem auftretenden Riss und den eutektischen Phasen, welche durch die extrem feine eutektische Mikrostruktur verursacht wird. Die Ablenkung des Risses an den eutektischen Phasen resultiert in einer Erhöhung der Risszähigkeit [4, 91]. Im Gegensatz zu diesen Schlussfolgerungen fanden *Peña et al.* im Falle der ternären Eutektika höhere Risszähigkeiten bei den Proben mit einer gröberen Mikrostruktur, die durch eine langsamere Erstarrung hergestellt wurden, da an diesen Proben eine stärkere Rissablenkung beobachtet wurde [89]. Ausführlichere Studien sind an diesem Punkt notwendig, um die aktuellen Widersprüche aufzuklären.

Die in der Literatur vorgestellten Risszähigkeiten wurden über die Vickers-Methode bestimmt. Es ist jedoch bekannt, dass diese Methode mit einigen Zweifeln hinsichtlich der Glaubwürdigkeit der Ergebnisse behaftet ist [117]. Die Methode basiert auf der Erzeugung von Rissen ausgehend von den Ecken eines Vickers-Eindrucks. In Abhängigkeit von dem Verhältnis c/a der Risslängen c zu dem Durchmesser des Eindrucks $2a$ werden entweder die Gleichung für *Median*-Risse nach *Anstis* [111] oder die Gleichung für *Palmqvist*-Risse nach *Niihara* [112] eingesetzt, wobei selbst für diese beiden Rissarten verschiedene Varianten der Gleichungen in der Literatur zu finden sind. Die Bestimmung der Risslängen und des Vickers-Eindrucks erfolgen nach optischen Methoden, so dass an diesem Punkt leicht Fehler auftreten können, welche zu dem Einsatz einer falschen Gleichung und somit zu falschen Ergebnissen der Risszähigkeit führen. Nach *Quinn et al.* ist die Bestimmung der

Risszähigkeit über den 4-Punkt-Biegebruch Test die einzige Methode, die zu vertrauenswürdigen Ergebnissen führt [117].

Trotz der Zweifel an der Glaubwürdigkeit der Ergebnisse wird die Methode nach Vickers von vielen Wissenschaftlern eingesetzt. Die Gründe für die häufige Verwendung mögen darin liegen, dass der Test mit einem geringen Präparationsaufwand durchgeführt werden kann und nur kleine Probenvolumina notwendig sind. Besonders für die über gerichtete Erstarrung oder schnelles Abschrecken hergestellten Proben bietet sich dieser Test an, da aufgrund der hohen Abkühlraten nur dünne Schichten bzw. kleine Proben erzeugt werden konnten. Für einen Vergleich mit der Literatur wurde von daher auch in dieser Arbeit die Vickers-Methode zur Bestimmung der Risszähigkeit eingesetzt.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde in der vorgestellten Arbeit jedoch zusätzlich an einer Probe die Ermittlung der Risszähigkeit nach der 4-Punkt-Biegemethode durchgeführt. Nach der Vickers-Methode ergab sich eine Risszähigkeit von $2,7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, nach der 4-Punkt-Biegemethode eine Risszähigkeit von $2,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \pm 0,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Die Risszähigkeiten liegen in derselben Größenordnung, weswegen geschlussfolgert werden kann, dass die Ergebnisse der Vickers-Methode im Rahmen dieser Arbeit glaubwürdig sind.

Bei den gerichtet erstarrten bzw. abgeschreckten Proben mit Lamellen von 30 bis 150 nm wurden die höchsten Risszähigkeiten erzielt. Da beide Forschungsgruppen die hohen Werte durch die feine Mikrostruktur erklären, stellt sich die Frage, ob ähnliche Werte an einem isotropen Gefüge gleicher Feinheit erzielt werden könnten. Die in dieser Arbeit hergestellten keramischen Sinterkörper weisen in ihren Gefügen sowohl trans- als auch intergranulare Risse auf. Bei Betrachtung der Mikrostrukturen zeigt sich jedoch, dass in den feinkörnigen Bereichen vermehrt intergranulare Risse auftreten, in den grobkörnigen dagegen vermehrt transgranulare Risse. Dieses Ergebnis lässt die Vermutung zu, dass durch eine Anpassung der Mikrostruktur eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden kann.

5.3 Zusammenfassende Diskussion

In diesem Kapitel sollen die wichtigsten Ergebnisse beschrieben und diskutiert werden.

Nach dem Laserprozess liegen transparente Mikrokugeln neben opaken Mikrokugeln sowie gesinterten Partikeln vor (siehe Abbildung 5.66). Der mittels XRD bestimmte amorphe Anteil der Mikrokugeln beträgt ca. 80 %. Die Herstellung vollständig amorpher Proben war nicht möglich.

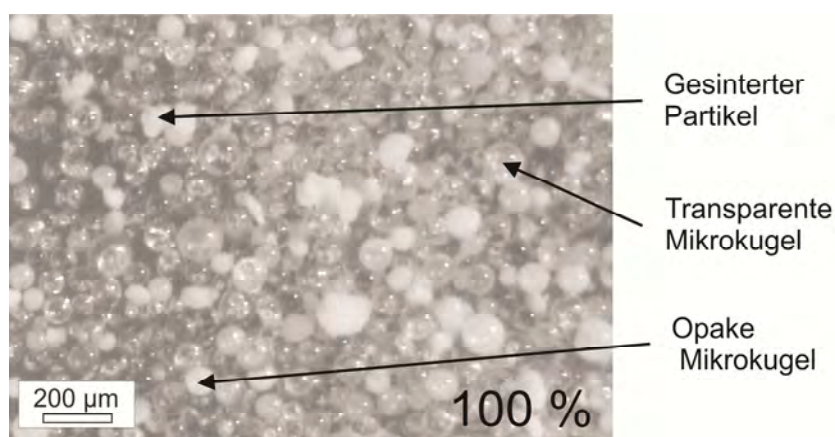


Abbildung 5.66: Binokularaufnahme des gefusten Materials bei einer Laserleistung von 100 %

Demgegenüber stellten *Rosenflanz et al.* [5, 6] und *Prnová et al.* [7, 8] über das Flamsprühverfahren Mikrokugeln der ternären eutektischen Zusammensetzung AYZ bzw. der binären eutektischen Zusammensetzung AY mit einem amorphen Anteil von mehr als 95 % her.

Unter Berücksichtigung des aktuellen Standes des Laserprozesses scheint der Flamsprühprozess besser geeignet zu sein, um amorphe Mikrokugeln herzustellen. Als möglicher Grund für die Probleme während der Mikrokugel-Herstellung mittels des Laserprozesses wurde das Strahlprofil diskutiert. Durch das Ringprofil entsteht in der Mitte des Strahls zum einen ein Intensitätsminimum. Zum anderen wird dadurch ein inhomogenes Temperaturprofil verursacht, welches vermutlich für die opaken Partikel verantwortlich ist. Letztendlich befindet sich zwischen dem Prozessraum und dem Laserstrahl ein Spalt von ca. einem Millimeter. Partikel können diesen

Bereich passieren, ohne aufgeschmolzen zu werden, wodurch sich das Auftreten der gesinterten Partikel erklären lässt.

Der Laserprozess bietet dennoch großes Potential, was sich insbesondere auf die Reinheit der Energiequelle sowie die Anwendbarkeit im Reinraum bezieht. Eine Verbesserung des Prozesses für weiterführende Versuche ist notwendig.

Die lasergefusten Mikrokugeln wurden hinsichtlich ihres Kristallisations- und Verdichtungsverhalten untersucht. Zusätzlich wurden das Verdichtungsverhalten sowie die resultierenden Gefüge und Eigenschaften mit kommerziell erhältlichen kristallinen Pulvern verglichen.

In den zitierten Arbeiten von *Rosenflanz et al.* und *Prnová et al.* wurde die Herstellung amorpher Mikrokugeln untersucht, jedoch lag der Schwerpunkt auf deren Verdichtung zu transparenten (Glas-)Keramiken [5-8]. Das Kristallisationsverhalten der ternären eutektischen Zusammensetzung AYZ wurde bisher nicht untersucht.

Die Kristallisationsversuche wurden auf der Basis von DSC-Messungen an einzelnen Kugeln durchgeführt. Bei der Analyse der DSC-Messung waren zwei exotherme Peaks erkennbar (910 °C und 1170 °C). Ausgehend von einer amorphen Kugel mit einer kristallinen eutektischen Randzone zeigte sich mit steigender Temperatur eine Kristallisation der amorphen Phase.

Das Auftreten des ersten und des zweiten exothermen Peaks sowie das Auftreten der kristallinen Randzone der amorphen Mikrokugeln wurde diskutiert:

1. Der erste exotherme Peak stellt einen Kristallisationsvorgang dar, der zweite exotherme Peak eine polyamorphe Umwandlung einer metastabilen amorphen Phase höherer Dichte zu einer stabileren amorphen Phase geringerer Dichte.
2. Bei der Temperatur des ersten exothermen Peaks wandelt sich eine metastabile amorphe Phase höherer Dichte in eine stabilere amorphe Phase geringerer Dichte um, der zweite exotherme Peak stellt die Kristallisation dar.

Untersuchungen am FESEM und TEM bestätigten die erste Theorie einer Kristallisation bei 910 °C (siehe Abbildung 5.67). Zusätzlich wurde das Ergebnisdieser Untersuchungen durch die TMA-Messung unterstützt, welche bei 910 °C einen Volumensprung des Materials zeigte.

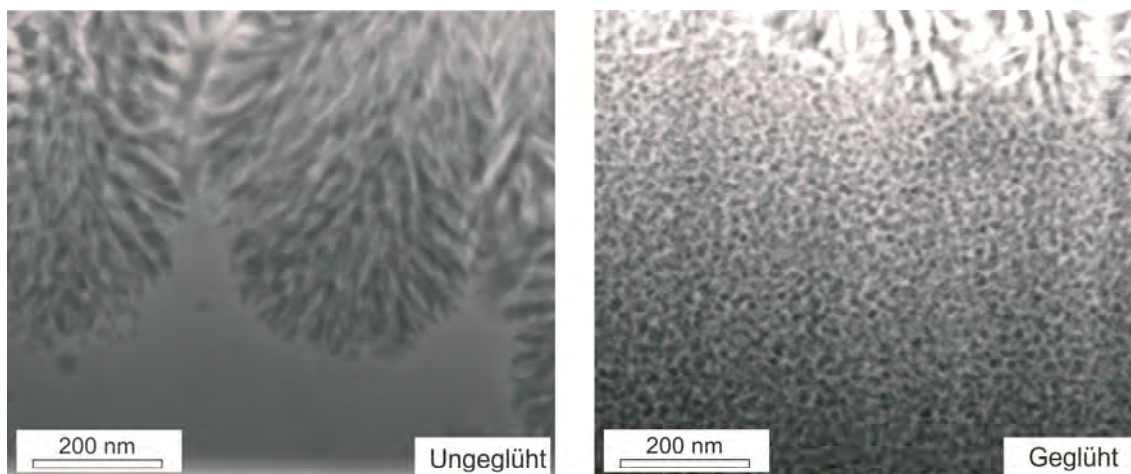


Abbildung 5.67: STEM-Aufnahmen der aus den Mikrokugeln präparierten Lamellen (FESEM, STEM)

Entgegen der Annahme in der Literatur [5, 105] kristallisieren jedoch nicht alle drei Phasen Al_2O_3 , YSZ und YAG gleichzeitig. Bei der Analyse im TEM wurde nachgewiesen, dass nach dem ersten exothermen Peak Kristalle um 10 nm aus YAG und tetragonalem ZrO_2 existierten, die von einer mit Al angereicherten amorphen Matrix umgeben sind. Der zweite Peak kann bisher nicht abschließend interpretiert werden. Entsprechend der vorgestellten Theorie steht dieser für eine polyamorphe Phasenumwandlung [5, 105]. Da aber auch eine Kristallisation des Al_2O_3 stattfinden muss, kann der zweite exotherme Peak auch dieser, bzw. einer Kombination aus beiden Mechanismen, zugeordnet werden. Für die endgültige Klärung dieses Punktes sind jedoch weitere Analysen notwendig.

Zusätzlich wurden Untersuchungen hinsichtlich des Verdichtungsverhaltens der Mikrokugeln durchgeführt. Vergleichend dazu erfolgte die Charakterisierung des Sinterverhaltens der kristallinen Ausgangspulver. Laut *Rosenflanz et al.* erfolgte die Verdichtung der amorphen Mikrokugeln der Zusammensetzung AYZ in dem Temperaturbereich zwischen dem Glasübergangspunkt und dem Kristallisationspunkt, dessen Differenz bei $\sim 45^\circ\text{C}$ lag. Dieser Temperaturbereich wurde als „kinetisches Fenster“ bezeichnet. Die Herstellung einer verdichteten amorphen Probe gelang, wobei der transparente Charakter beibehalten werden konnte [5]. *Prnová et al.* untersuchte das Verdichtungsverhalten amorpher Mikrokugeln der Zusammensetzung AY. Wie

schon bei *Rosenflanz et al.* berichtet, ergab sich ein kinetisches Fenster von ebenfalls $\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Verdichtung gelang, jedoch ging der transparente Charakter der Probe verloren [8].

Die über den Laserprozess hergestellten Mikrokugeln der Zusammensetzung AYZ besaßen, wie anhand der DSC-Messung ermittelt werden konnte, ein kinetisches Fenster von $\sim 25^{\circ}\text{C}$, innerhalb dessen die kristallisationsfreie Verdichtung theoretisch möglich sein sollte. Die durchgeführten Versuche zeigten jedoch, dass eine Verdichtung in dem erwarteten Temperaturbereich nicht möglich war. Grund hierfür kann sein, dass sich die Thermoelemente in konventionellen Ofenaggregaten meist nicht direkt an der Probe befinden, so dass sich eine exakte Einstellung der Temperatur als schwierig erweisen kann. Der Temperaturbereich, in dem das viskose Fließen möglich ist, ist jedoch sehr schmal. Wird dieser aufgrund von Temperaturdifferenzen zwischen der Lage des Thermoelements und der Lage der Probe im Ofen verlassen, so setzt die Kristallisation ein und das viskose Fließen ist nicht mehr möglich, bzw. es findet eine Verdichtung statt, jedoch zugleich auch die Kristallisation der Probe. Die für die Versuche gewählten Temperaturen lagen zwischen $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es ließen sich keine Tendenzen einer Verdichtung erkennen.

Die Gründe für das Fehlschlagen der Verdichtung müssen also noch andere Ursachen haben. Nach dem Laserprozess lagen nicht nur amorphe Mikrokugeln, sondern zusätzlich auch opake Mikrokugeln sowie gesinterte Partikel vor. Diese besitzen einen kristallinen Charakter und können demnach nicht über viskoses Fließen verdichtet werden. Die Kristallinität der untersuchten Proben liegt bei ca. 15 %. *Rosenflanz et al.* berichteten von einem transparenten und amorphen Anteil größer als 95 %, *Prnová et al.* berichteten von vollständig amorphen Mikrokugeln. Da in beiden Fällen die Verdichtung innerhalb des kinetischen Fensters möglich war, wäre trotz des kristallinen Anteils von ca. 15 % der lasergefusten Mikrokugeln zu erwarten gewesen, dass sich Tendenzen der Verdichtung gezeigt hätten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen vermuten, dass die kristalline Randzone der ansonsten amorphen Mikrokugeln den kritischen Punkt bei den Verdichtungsversuchen darstellt.

In der Literatur finden sich keine Hinweise auf die Mikrostruktur der amorphen Mikrokugeln, so dass ein direkter Vergleich zwischen den flammgesprühten und den lasergefusten Mikrokugeln nicht möglich war.

Für die kristalline Randzone tritt das schon beschriebene Problem auf, dass das viskose Fließen nicht möglich ist. Anhand der DSC-Analyse konnte jedoch deutlich gezeigt werden, dass sowohl ein Glasübergang als auch eine Kristallisation stattfinden und das kinetische Fenster demnach existieren muss.

Betrachtet man die Bilder der Mikrokugeln, die im Bereich des kinetischen Fensters heißgepresst wurden, so fällt auf, dass die Oberfläche der Kugeln längliche Risse aufweist.

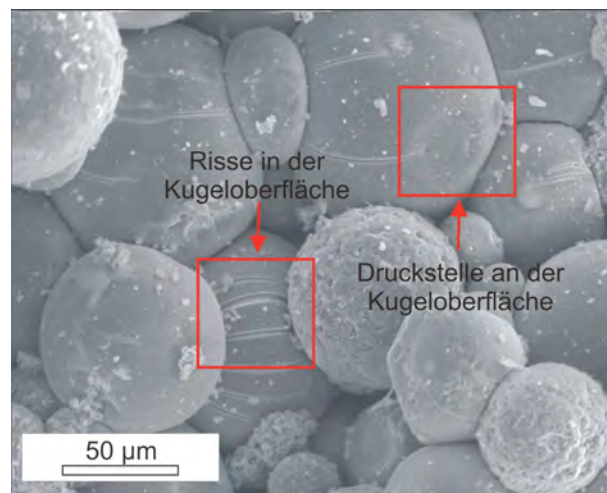


Abbildung 5.68: Heißgepresste Mikrokugeln (REM, SE)

Dieses lässt vermuten, dass das amorphe Innere der Mikrokugeln wie erwartet zu erweichen begonnen hat. Wird nun ein äußerer Druck aufgebracht, so folgt das Innere diesem Druck. Die kristalline Randzone kann dem jedoch nicht folgen, da sie keinen Erweichungspunkt besitzt und beginnt folglich zu reißen.

Erst bei Erhöhung der Temperaturen konnte eine Verdichtung der Mikrokugeln erreicht werden, wobei man nicht mehr von einer Verdichtung über viskoses Fließen, sondern von einem konventionellen Sintervorgang sprechen muss.

Die kommerziell erhältlichen kristallinen Pulver besaßen Partikelgrößen in der Größenordnung von ca. 100 nm bzw. 1 µm, die lasergefusten Mikrokugeln von ca. 100 µm. Zwischen den drei Ausgangsmaterialien für die Sinterversuche lagen folgende Größenordnungen:

- Komm. erh. Pulver 1 : Mikrokugeln: 10^3
- Komm. erh. Pulver 2 : Mikrokugeln: 10^2
- Komm. erh. Pulver 1 : komm. erh. Pulver 2: 10^1

Durch die Partikelgrößen der Ausgangsmaterialien variierten die Sinteraktivitäten, so dass unterschiedliche Bedingungen für die Herstellung von dichten Proben erforderlich waren. Die Phasenzusammensetzungen sowie die resultierenden Mikrostrukturen waren unabhängig von dem Ausgangsmaterial. Die mechanischen Eigenschaften wurden von der Dichte der Proben sowie der Korngröße beeinflusst. Aufgrund der hohen Partikelgröße der Mikrokugeln besaß dieses Ausgangsmaterial die geringste Sinteraktivität. Aus prozesstechnischer Sicht ist das drucklose Sintern unter Atmosphärenbedingungen aufgrund der einfacheren Handhabung und der geringeren Kosten von Interesse [56, 118].

Im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen Pulvern 1 und 2 lagen jedoch bei den Mikrokugeln die erforderlichen Temperaturen und Haltezeiten höher, bzw. war das Aufbringen eines äußeren Druckes notwendig, um dichte Proben zu erhalten. Die ermittelten Werte der Härte lagen bei den drei Ausgangsmaterialien im gleichen Bereich, bei der Risszähigkeit konnten die besten Ergebnisse an den heißgepressten Proben aus dem Pulver 1 erzielt werden. Anhand der durchgeführten Versuche hinsichtlich des Kristallisations- und Verdichtungsverhalten der Mikrokugeln konnten neue Erkenntnisse über das eutektische System AYZ gewonnen werden. Nach dem aktuellen Stand eignen sich die Mikrokugeln nicht, um über einen Verdichtungsprozess eine transparente Glaskeramik herzustellen. Der von *Rosenflanz et al.* gewählte Ansatz, eine transparente Keramik über die Glaskeramikroute mit amorphen Mikrokugeln als Ausgangsmaterial herzustellen, klingt jedoch vielversprechend. Um den Laserprozess erfolgreich zur Herstellung der Mikrokugeln einsetzen zu können, sind jedoch Verbesserungen unerlässlich. Zudem muss das Problem der kristallinen Randzone gelöst werden, um einen Verdichtungsvorgang über viskoses Fließen gewährleisten zu können. Die hergestellten amorphen Mikrokugeln eignen sich jedoch gut, um Untersuchungen hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens durchzuführen. Die Ergebnisse sind für die spätere Keramisierung einer amorphen Probe unter Beibehaltung des transparenten Charakters notwendig.

6 Ausblick

Für die Steigerung der Ausbeute des amorphen Anteils sollten an dem Laserprozess Verbesserungen durchgeführt werden. Die Strömungsverhältnisse während des Laserprozesses stellen einen komplexen Prozess dar. Durch eine Simulation können wichtige Informationen erhalten werden, um den Aufbau und die Führung der Partikel in und aus dem Laserstrahl zu optimieren, wodurch das Auftreten der opaken Mikrokugeln und der gesinterten Partikel reduziert werden kann.

Durch eine Änderung des aktuellen, ringförmigen Strahlprofils in ein Gauß- oder Rechteckprofil können Inhomogenitäten durch den Intensitätsabfall in der Strahlmitte vermieden werden.

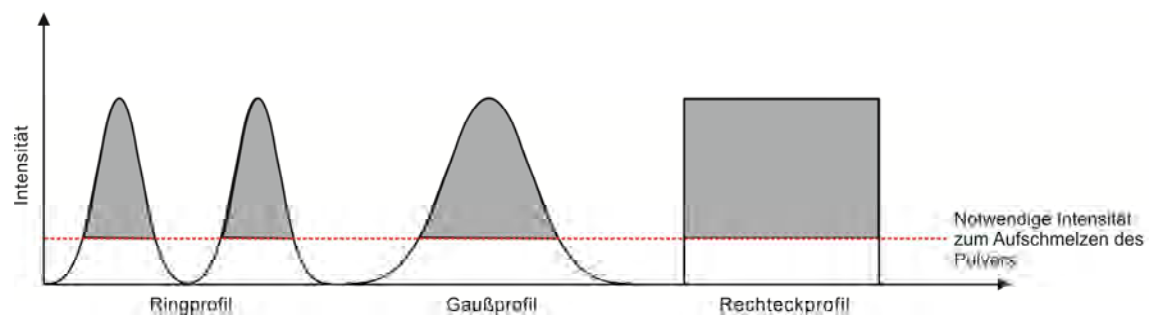


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der möglichen Strahlprofile; der ausgefüllte Bereich beschreibt den für die Versuche verwendbaren Strahlbereich

Das Rechteckprofil würde sich in diesem Zusammenhang als geeigneter erweisen, da der Anstieg der Intensität zur Strahlmitte hin ebenfalls vermieden werden würde.

Hinsichtlich der kristallinen Randzone der transparenten Partikel sollten Versuche durchgeführt werden, diese entweder zu vermeiden oder zu entfernen. Eine Möglichkeit wäre z. B. die Durchführung des Prozesses unter Schutzgas, um den Einfluss der Atmosphäre auf das Erstarrungsverhalten der sich in der Schmelzphase befindlichen Mikrokugeln zu untersuchen. In diesem Punkt bietet der Laserprozess eine größere Flexibilität als der Flamsprühprozess, bei dem Änderung der Prozessatmosphäre nicht möglich ist.

Kann jedoch die Ausbildung der kristallinen Randzone durch Variation des Prozesses nicht verhindert werden, so müssen Ansätze gewählt werden, diese zu entfernen. Anbieten würden sich sowohl ein mechanischer als auch ein chemischer Ansatz:

- Autogenes Mahlen der Mikrokugeln (z. B. durch Herstellen einer Suspension und Lagerung auf der Rollerbank)
- Ätzen der Mikrokugeln mittels geeigneter Chemikalien

Neben den direkten Änderungen des Prozesses sind jedoch auch noch andere Möglichkeiten denkbar, wie zum Beispiel der Einsatz unterschiedlicher Materialien. Bedingungen für entsprechende Materialien sind, dass sie einen Schmelzpunkt und im Bereich des verwendeten Lasers Absorptionsbanden besitzen.

7 Literatur

1. Telle, R., ed. *Salmang-Scholze: Keramik*. Vol. 7. Springer: Berlin (2007).
2. Informationszentrum Technische Keramik (IZTK): *Brevier Technische Keramik*. Vol. 4. Auflage. Fahner Verlag: Lauf (2003).
3. LLorca, J., Orera, V.M., "Directionally solidified eutectic ceramic oxides". *Progr. Mat. Sci.*, Vol. 51, p. 711-809 (2006).
4. Calderon-Moreno, J.M., Yoshimura, M., " Al_2O_3 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)- ZrO_2 ternary composite rapidly solidified from the eutectic melt". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 25, p. 1365-1368 (2005).
5. Rosenflanz, A., Frey, M., Endres, B., Anderson, T., Richards, E., Schardt, C., "Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides". *Nature*, Vol. 430, p. 761-764 (2004).
6. Rosenflanz, A., Frey, M., Endres, B., Anderson, T., Richards, E., Schardt, C., "Bulk glasses and glass-ceramics based on Al_2O_3 , their processing methods and properties". *Glass Sci. Technol. C*, Vol. 78, p. 27-32 (2005).
7. Prnová, A., Karell, R., Galusek, D., " Y_2O_3 - Al_2O_3 binary glass microspheres: Synthesis and characterisation". *Adv. Mat. Res.*, Vol. 39-40, p. 189-192 (2008).
8. Prnová, A., Karell, R., Galusek, D., "The preparation of binary Al_2O_3 - Y_2O_3 glass microspheres by flame synthesis from powder oxide precursors". *Ceramics - Silikáty*, Vol. 52, p. 109-114 (2008).
9. Lee, S.-H., Kupp, E.R., Stevenson, A.J., Anderson, J.M., Messing, G.L., Li, X., Dickey, E.C., Dumm, J.Q., Simonaitis-Castillo, V.K., Quarles, G.J., "Hot isostatic pressing of transparent Nd:YAG ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 92, p. 1456-1463 (2009).
10. Ikesue, A., Kamata, K., "Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed Nd:YAG ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 79, p. 1927-1933 (1996).
11. Itatani, K., Tsujimoto, T., Kishimoto, A., "Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 26, p. 639-645 (2006).
12. Stuer, M., Zhaob, Z., Aschauer, U., Bowena, P., "Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: Effect of Mg, Y and La doping". *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 30, p. 1335-1343 (2010).
13. Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., "Transparent Ceramics for Structural Applications: Part 1". *cfi/Ber. Dt. Keram. Ges.*, Vol. 84, p. E41-E50 (2007).
14. Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., "Transparent Ceramics for Structural Applications: Part 2". *cfi/Ber. Dt. Keram. Ges.*, Vol. 84, p. E50-E56 (2007).
15. <http://www.microspheres-nanospheres.com/>.

16. Arshady, R., "*Microspheres for biomedical applications: preparation of reactive and labelled microspheres*". *Biomaterials*, Vol. 14, p. 5-15 (1993).
17. Martinelli, J.R., Sene, F.F., Kamikawachi, C.N., de Partiti, C.S., Cornejo, D.R., "*Synthesis and characterization of glass-ceramic microspheres for thermotherapy*". *J. Non.-Cryst. Sol.*, Vol. 356, p. 2683-2688 (2010).
18. Kawashita, M., "*Ceramic microspheres for in situ radiotherapy of cancer*". *Mat. Sci. Eng. C*, Vol. 22, p. 3-8 (2002).
19. Tanaka, S., Kato, Z., Uchida, N., Uematsu, K., "*Direct observation of aggregates and agglomerates in alumina granules*". *Powder Technology*, Vol. 129, p. 153-155 (2003).
20. Roy, P., Bertrand, G., Coddet, C., "*Spray drying and sintering of zirconia based hollow powders*". *Powder Technology*, Vol. 157, p. 20-26 (2005).
21. Gahler, A., "*Direktes lasergestütztes Rapid Prototyping im binären System Al_2O_3 - SiO_2* ". Dissertation TU Clausthal (2007).
22. Engler, S., "*Entwicklung eines Verfahrens von hochreinen Kieselglastiegeln*". Dissertation TU Clausthal (2005).
23. Barsoum, M., *Fundamentals of Ceramics*. McGraw-Hill Series in Materials Science and Engineering: New York (1997).
24. Höland, W., *Glaskeramik*. vdf Hochschulverlag AG: ETH Zürich (2006).
25. Vogel, W., *Glaschemie*. Springer Verlag: Berlin (1992).
26. Scholze, H., *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer Verlag: Berlin (1988).
27. Reed, J.S., *Principles of ceramics processing*. Vol. 2. John Wiley & Sons, Inc.: New York (1995).
28. Carter, C.B., Norton, M.G., *Ceramic materials - Science and Engineering*. Springer Verlag: Berlin (2007).
29. Yin, Q., Zhu, B., Zeng, H., *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics*. Metallurgical Industry Press and Springer-Verlag GmbH: Beijing (2009).
30. Shen, Z., Johnsson, M., Zhao, Z., Nygren, M., "*Spark plasma sintering of alumina*". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, p. 1921-1927 (2002).
31. Hulbert, D.M., Anders, A., Dudina, D.V., Andersson, J., Jiang, D., Univar, C., Anselmi-Tamburini, U., Lavernia, E.J., Mukherjee, A.K., "*The absence of plasma in "spark plasma sintering"*". *J. Appl. Phys.*, Vol. 104, p. 033305 (2008).
32. Lakiza, S.M., Lopato, L.M., Nazarenko, L.V., Zaitseva, Z.A., "*The liquidus surface in the Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 phase diagram*". *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 33, p. 595-598 (1994).
33. Lakiza, S.M., Lopato, L.M., "*Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria*". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 80, p. 893-902 (1997).

34. Medraj, M., Hammond, R., Parvez, M.A., Drew, R.A.L., Thompson, W.T., "*High temperature neutron diffraction study of the Al_2O_3 – Y_2O_3 system*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 26, p. 3515-3524 (2006).
35. Park, J., *Bioceramics - Properties, Characterizations and Applications*. Springer Science + Business Media, LLC (2008).
36. Mouzon, J., Maitre, A., Frisk, L., Letho, N., Odén, M., "*Fabrication of transparent yttria by HIP and the glass-encapsulation method*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 29, p. 311-316 (2009).
37. Wilkes, J., "*Selektives Laserschmelzen zur generativen Herstellung von Bauteilen aus hochfester Oxidkeramik*". Dissertation RWTH Aachen (2009).
38. Krell, A., Hutzler, T., Klimke, J., "*Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing and application*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 29, p. 207-221 (2009).
39. Braun, A., Wolff, M., Falk, G., Clasen, R., "*Transparent alumina ceramics with sub-microstructure by means of electrophoretic deposition*". Ceram. Eng. Sci. Proc. , Vol. 26, p. 97-104 (2005).
40. Krell, A., Klimke, J., Hutzler, T., "*Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 29, p. 275-281 (2009).
41. Apetz, R., van Bruggen, M.P.B., "*Transparent Alumina: A Light-Scattering Model*". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 86, p. 480-486 (2003).
42. Gilde, G., Patel, P., Patterson, P., Blodget, D., Duncan, D., Hahn, D., "*Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel*". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 88, p. 2747-2751 (2005).
43. Cheng, J., Agrawal, D., Zhang, Y., Roy, R., "*Microwave sintering of transparent alumina*". Mater. Lett., Vol. 56, p. 587-592 (2002).
44. Ikesue, A., Kinoshita, T., Kamata, K., Yoshida, K., "*Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid state lasers*". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, p. 1033-1040 (1995).
45. Kim, B.-N., Hiraga, K., Morita, K., Yoshida, H., "*Spark plasma sintering of transparent alumina*". Scripta Materialia, Vol. 57, p. 607-610 (2007).
46. Morita, K., Kim, B.-N., Hiraga, K., Yoshida, H., "*Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing*". Scripta Materialia, Vol. 58, p. 1114-1117 (2008).
47. Saint Gobain Crystals <http://www.photonic.saint-gobain.com/>.
48. Harris, D.C., "*A Century of Sapphire Crystal Growth*". Proceedings of the 10th DoD Electromagnetic Windows Symposium, Vol. p. 1-17 (2004).
49. Kim, D.-S., Lee, J.-H., Sung, R.J., Kim, S.W., Kim, H.S., Park, J.S., "*Improvement of translucency in Al_2O_3 ceramics by two-step sintering technique*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 27, p. 3629-3632 (2007).
50. Kim, B.-N., Hiraga, K., Morita, K., Yoshida, H., "*Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 29, p. 323-327 (2009).

51. Huang, Y., Jiang, D., Zhang, J., Lin, Q., "Fabrication of transparent Lanthanum-doped Yttria ceramics by combination of two-step sintering and vacuum sintering". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 92, p. 2883-2887 (2009).
52. Zhang, J., An, L., Liu, M., Shimai, S., Wang, S., "Sintering of $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ transparent ceramics in hydrogen atmosphere". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 29, p. 305-309 (2009).
53. Jin, L., Zhou, G., Shimai, S., Zhang, J., Wang, S., "ZrO₂-doped Y₂O₃ transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 30, p. 2139-2143 (2010).
54. Peuchert, U., Okano, Y., Menke, Y., Reichel, S., Ikesue, A., "Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses". J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 29, p. 283-291 (2009).
55. Tsukuma, K., Yamashita, I., "Transparent 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ (8Y) Ceramics". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91, p. 813-818 (2008).
56. Zhang, Y.S., Chen, J.M., Hu, L.T., Liu, W.M., "Pressureless-sintering behavior of nanocrystalline ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ system". Materials Letters, Vol. 60, p. 2302-2305 (2006).
57. Ye, Y., Li, J., Zhou, H., Chen, J., "Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized ZrO₂/Al₂O₃ nanocomposite ceramics". Ceram. Int., Vol. 34, p. 1797-1803 (2008).
58. Wang, H., Gao, L., Shen, Z., Nygren, M., "Mechanical properties and microstructures of Al₂O₃-5 vol% YAG composites". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 779-783 (2001).
59. Li, W.Q., Gao, L., "Processing, microstructures and mechanical properties of 25 vol% YAG-Al₂O₃ nanocomposites". Nanostruct. Mater., Vol. 11, p. 1073-1080 (1999).
60. Wang, H., Gao, L., "Preparation and microstructure of polycrystalline Al₂O₃-YAG ceramics". Ceram. Int., Vol. 27, p. 721-723 (2001).
61. Palmero, P., Naglieri, V., Spina, G., Lombardi, M., "Microstructural design and elaboration of multiphase ultra-fine ceramics". Ceram. Int., Vol. 37, p. 139-144 (2011).
62. Wang, J., Stevens, R., "Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics". J. Mat. Sci., Vol. 24, p. 3421-3440 (1989).
63. Oelgardt, C., Anderson, J., Heinrich, J.G., Messing, G.L., "Sintering, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites". J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 30, p. 649-656 (2010).
64. Kim, D.-K., Kriven, W.M., "Processing and characterization of multiphase ceramic composites part II: composites with a wide sintering temperature range". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91, p. 793-798 (2008).
65. Sakamoto, N., Shunji, A., Yoshimura, M., "Fabrication of nanocomposite ceramics by crystallization of rapidly solidified eutectic melts". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 92, p. S157-S161 (2009).

66. Yoshimura, M., "Powder-less Processing for Nano-Structured Bulk Ceramics: Realization of Direct Fabrication from Solutions and / or Melts". J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 114, p. 888-895 (2006).
67. Araki, S., Yoshimura, M., "Transparent nano-composites ceramics by annealing of amorphous phase in the $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ system". Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 1, p. 155-160 (2004).
68. Sun, K.-H., "Fundamental condition of glass formation". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 30, p. 277-281 (1947).
69. Thorne, D.J., "Glass formation in refractory oxide systems based on alumina". Proc. Br. Ceram. Soc., Vol. 14, p. 131-145 (1969).
70. Takamori, T., Roy, R., "Rapid crystallization of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 56, p. 639-644 (1973).
71. MacDowell, J.F., Beall, G.H., "Immiscibility and crystallization in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 52, p. 17-25 (1969).
72. Claussen, N., Lindemann, G., Petzow, G., "Rapid solidification in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system". Ceram. Int., Vol. 9, p. 83-86 (1983).
73. Yoshimura, M., Kaneko, M., Somiya, S., "Preparation of amorphous materials by rapid quenching of melts in the system $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ". J. Mat. Sci. Lett., Vol. 4, p. 1085 - 1084 (1985).
74. Weber, J.K.R., Abadie, J.G., Hixson, A.D., Nordine, P.C., Jerman, G.A., "Glass formation and polyamorphism in rare-earth oxide-aluminium oxide compositions". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, p. 1868-1872 (2000).
75. Weber, J.K.R., Abadie, J.G., Key, T.S., Hiera, K., Nordine, P.C., Waynant, R.W., Ilev, I.K., "Synthesis and Optical Properties of Rare-Earth-Aluminum Oxide Glasses". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 85, p. 1309-1311 (2002).
76. Araki, S., Yoshimura, M., "Fabrication of transparent ceramics through melt solidification of near eutectic compositions in $\text{HfO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3$ system". J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 26, p. 3295-3299 (2006).
77. Su, H., Zhang, J., Song, K., Liu, L., Fu, H., "Investigation of the solidification behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/YAG/YSZ}$ ceramic in situ composite with off-eutectic composition". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 31, p. 1233-1239 (2011).
78. Su, H., Zhang, J., Deng, Y.F., Liu, L., Fu, H.Z., "Growth and characterization of nanostructured $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/YAG/ZrO}_2$ hypereutectics with large surfaces under laser rapid solidification". J. Cryst. Growth, Vol. 312, p. 3637-3641 (2010).
79. Su, H., Zhang, J., Deng, Y., Liu, L., Fu, H., "A modified preparation technique and characterization of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{/Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ eutectic in situ composites". Scripta mater., Vol. 60, p. 362-365 (2009).
80. Zhang, J., Su, H., Song, K., Liu, L., Fu, H., "Microstructure, growth mechanism and mechanical property of Al_2O_3 -based eutectic ceramic in situ composites". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 31, p. 1191-1198 (2011).
81. Pastor, J.Y., LLorca, P., Poza, P., de Francisco, I., Merino, R.I., Pena, J.I., "Mechanical properties of melt-grown $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) eutectics

- with different microstructure*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, p. 1215-1223 (2005).
82. Pastor, J.Y., LLorca, J., Martín, A., Pena, J.I., Oliete, P.B., "*Fracture toughness and strength of Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ and Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 directionally solidified eutectic oxides up to 1900 K*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 28, p. 2345-2351 (2008).
 83. Lee, J.H., Yoshikawa, A., Murayama, Y., Waku, Y., Hanada, S., Fukuda, T., "*Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 / $Y_3Al_5O_{12}$ / ZrO_2 ternary eutectic materials*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, p. 1411-1417 (2005).
 84. Lee, J.H., Yoshikawa, A., Fukuda, T., Waku, Y., "*Growth and characterization of Al_2O_3 / $Y_3Al_5O_{12}$ / ZrO_2 ternary eutectic fibers*". J. Crystal Growth, Vol. 231, p. 115-120 (2001).
 85. Calderon-Moreno, J.M., Yoshimura, M., "*Effect of melt quenching on the subsolidus equilibria in the ternary system Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2* ". Solid State Ionics, Vol. 141, p. 343-349 (2001).
 86. Calderon-Moreno, J.M., Yoshimura, M., " *$Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)- ZrO_2 Binary eutectic composites obtained by melt quenching*". J. Mater. Sci. Eng. A, Vol. 375, p. 1250-1254 (2004).
 87. Calderon-Moreno, J.M., Yoshimura, M., "*Stabilization of zirconia lamellae in rapidly solidified alumina-zirconia eutectic composites*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, p. 1369-1372 (2005).
 88. Lakiza, S.M., "*Directionally solidified eutectics in the Al_2O_3 - ZrO_2 - $Ln_8Y_2O_3$ systems (Review)*". Powder Metall. Met. Ceram., Vol. 48, p. 42-59 (2009).
 89. Pena, J.I., Larsson, M., Merino, R.I., de Franciso, I., Orera, V.M., LLorca, J., Pastor, J.Y., Martín, A., Segurado, J., "*Processing, microstructure and mechanical properties of directionally-solidified Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 ternary eutectics*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 26, p. 3113-3121 (2006).
 90. Larrea, A., Orera, V.M., Merino, R.I., Pena, J.I., "*Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -YSZ and Al_2O_3 -YAG directionally solidified eutectic plates*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 25, p. 1419-1429 (2005).
 91. Su, H., Zhang, J., Cui, C., Lui, L., Fu, H., "*Rapid solidification of Al_2O_3 / $Y_3Al_5O_{12}$ / ZrO_2 eutectic in situ composites by laser zone remelting*". J. Crystal Growth, Vol. 307, p. 448-456 (2007).
 92. Oliete, P.B., Pena, J.I., Larrea, A., Orera, V.M., LLorca, J., Pastor, J.Y., Martín, A., Segurado, J., "*Ultra-high-strength nanofibrillar Al_2O_3 -YAG-YSZ eutectics*". Adv. Mater., Vol. 19, p. 2313-2318 (2007).
 93. Ester, F.J., Merino, R.I., Pastor, J.Y., Martín, A., LLorca, J., "*Surface modification of Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) eutectic oxides by laser melting: processing and wear resistance*". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91, p. 3552-3559 (2008).

94. Ester, F.J., Larrea, A., Merino, R.I., "*Processing and microstructural study of surface laser remelted Al_2O_3 -YSZ-YAG eutectic plates*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 31, p. 1257-1268 (2011).
95. Herziger, G., Loosen, P., *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung*. Hanser Verlag: München (1993).
96. Westphal, T., Füllmann, T., Pöllmann, H., "*Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard - Mathematical consequences of the experimental approach*". Powder Diffr., Vol. 24, p. 239-243 (2009).
97. Massa, W., *Kristallstrukturbestimmung*. Vol. 5. Auflage. B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden (2007).
98. Atkins, P.W., *Physikalische Chemie*. Vol. 2. VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim (1987).
99. Wen, L., Sun, X., Xiu, Z., Chen, S., Tsai, C.-T., "*Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 24, (2004).
100. Oelgardt, C., Günster, J., Heinrich, J.G., "*Laser-Fused Transparent Microspheres with the Eutectic Composition Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 (AYZ)*". J. Ceram. Sci. Techn., Vol. 2, p. 103-110 (2011).
101. Waku, Y., Nakagawa, N., Ohtsubo, H., Mitani, A., Shimizu, K., "*Fracture and deformation behaviour of melt growth composites at very high temperatures*". J. Mater. Sci., Vol. 36, p. 1585-1594 (2001).
102. Gurauskis, J., Lennikov, V., de la Fuente, G.F., Merino, R.I., "*Laser-assisted, crack-free surface melting of large eutectic ceramic bodies*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 31, p. 1251-1256 (2011).
103. Czichos, H., ed. *Hütte - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. Vol. 31. Springer Verlag: Berlin (2000).
104. Sewig, R., Röss, D., ed. *Technisch-physikalische Sammlung Band 7: Metallkunde für Ingenieure*. ed. A.G. Guy. Akademische Verlagsgesellschaft: Frankfurt am Main (1970).
105. Wilding, M.C., McMillan, P.F., "*Polyamorphic transition in yttria-alumina liquids*". J. Non-Cryst. Sol., Vol. 293-295, p. 357-365 (2001).
106. Rosenflanz, A., "*Novel process for aluminate glasses and glass-ceramics*". American Ceramic Society Bulletin, Vol. 83, p. 4-4 (2004).
107. Zhang, J., Su, H., Song, K., Liu, L., Fu, H., "*Microstructure, growth mechanism and mechanical property of Al_2O_3 -based eutectic ceramic in situ composites*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 31, p. 1191-1198 (2011).
108. Srdic, V.V., Winterer, M., Hahn, H., "*Sintering behavior of nanocrystalline zirconia doped with alumina prepared by chemical vapor synthesis*". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, p. 1853-1860 (2000).
109. Li, W., Gao, L., "*Rapid sintering of nanocrystalline $ZrO_2(3Y)$ by spark plasma sintering*". J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 20, p. 2441-2445 (2000).
110. El-Khozondar, R., El-Khozondar, H., Gottstein, G., Rollet, A., "*Microstructural simulation of grain growth in two-phase polycrystalline materials*". Egypt. J. Solids, Vol. 29, p. 35-47 (2006).

111. Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B. R., Marshal, D. B., "A critical evaluation of indentation techniques for Measuring Fracture toughness: I, Direct crack measurements.". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, p. 533-538 (1981).
112. Niihara, K., "A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics". J. Mater. Sci. Letters, Vol. 2, p. 221-223 (1983).
113. Mezeix, L., Green, D.J., "Comparison of the mechanical properties single crystal and polycrystalline yttrium aluminium garnet". Int. J. Appl. Ceram. Technol., Vol. 3, p. 166-176 (2006).
114. Chantikul, P., Anstis, G.R., Lawn, B.R., Marshall, D.B., "A critical evaluation of the indentation techniques for measuring fracture toughness: II Strength method". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, p. 539-543 (1981).
115. LLorca, J., Pastor, J.Y., Poza, P., Pena, J. I., de Francisco, I., Larrea, A., Orera, V.M., "Influence of the Y_2O_3 content and temperature on the mechanical properties of melt-grown Al_2O_3 - ZrO_2 eutectics". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 87, p. 633-639 (2004).
116. Teng, X., Liu, H., Huang, C., "Effect of Al_2O_3 particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramics". Mater. Sci. Eng. A, Vol. 452/453, p. 545-551 (2007).
117. Quinn, G.D., Bradt, R.C., "On the Vickers indentation fracture toughness test". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 90, p. 673-680 (2007).
118. Zhang, S.C., Hilmas, G.E., Fahrenholtz, W.G., "Pressureless sintering of ZrB_2 -SiC ceramics". J. Am. Ceram. Soc., Vol. 91, p. 26-32 (2008).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Carina Oelgardt
Geburtsdatum: 28.09.1981
Geburtsort: Wolfenbüttel
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Bildungsweg

1988 – 1992: Grundschule (Leiferde / Braunschweig)
1992 – 1994: Orientierungsstufe (Stöckheim / Braunschweig)
1994 – 2001: Gymnasium Martino - Katharineum (Braunschweig)
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
2001 – 2006: Studium der Werkstoffwissenschaften an der
Technischen Universität Clausthal mit dem Schwerpunkt
„Nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe“
Abschluss: Diplom-Ingenieur

Beruflicher Werdegang

Seit 12/2006: Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für
Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität
Clausthal

Carina Oelgardt

Datum

Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

- 1) Oelgardt, C., Anderson, J., Heinrich, J.G., Messing, G.L., *Sintering, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites*. J. Eur. Ceram. Soc., 2010. **30**(3): p. 649-656.

Abstract:

We report on how the mechanical properties of sintered ceramics (i.e., a random mixture of equiaxed grains) with the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ eutectic composition compare with those of rapidly or directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ eutectic melts. Ceramic microcomposites with the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ eutectic composition were fabricated by sintering in air at 1400-1500°C, or hot pressing at 1300-1400°C. Fully dense, three phase composites of Al_2O_3 , Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 and YAG with grain sizes ranging from 0.4 and 0.8 μm were obtained. The grain size of the three phases was controlled by the size of the initial powders. Annealing at 1500°C for 96 h resulted in grain sizes of 0.5 - 1.8 μm . The finest scale microcomposite had a maximum hardness of 19 GPa and a four-point bend strength of 282 MPa. The fracture toughness, as determined by Vickers indentation and indented four-point bending methods, ranged from 2.3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to 4.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Although strengths and fracture toughnesses are lower than some directionally or rapidly solidified eutectic composites, the intergranular fracture patterns in the sintered ceramic suggest that ceramic microcomposites have the potential to be tailored to yield stronger, tougher composites that may be comparable with melt solidified eutectic composites.

-
- 2) Oelgardt, C., Günster, J., Heinrich, J.G., *Laser-Fused Transparent Microspheres with the Eutectic Composition Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 (AYZ)*. J. Ceram. Sci. Techn., 2011. **2**(2): p. 103-110.

Abstract:

Transparent microspheres with the eutectic composition 65 Al_2O_3 -16 Y_2O_3 -19 ZrO_2 (mol%) have been produced by laser fusing with a CO_2 laser. The influence of the starting material – not pre-calcined and pre-calcined – as well as the laser power on the resulting microspheres – was investigated. After fabrication, the microspheres were analyzed by XRD to quantify the amorphous content of the spheres as well as identify the residual crystalline phases, by laser granulometer to measure the particle sizes of the starting material and the resulting microspheres, by DSC to characterize the glass transition temperature and crystallization behavior and by SEM to investigate the microstructure of the microspheres. The laser treated materials consist of transparent and opaque beads as well as sintered particles. The amorphous amount in the samples was detected to be ~ 85%. Based on these results transparent beads were collected and annealed over a range of temperatures to analyze the crystallization behavior.